Bildung und Verhalten von 1-substituierten Apobornylkationen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Günter Arend
aus Göttingen

Marburg/Lahn 1968

1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Bildung und Verhalten von 1-substituierten Apobornylkationen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Günter Arend
aus Göttingen

Marburg/Lahn 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am: 22. Januar 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 5. Februar 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

I N H A L T

A	Nichtklassische Norbornylkationen	
A-I	Solvolysereaktionen	1
A-II	Desaminierungen	6
B	Aufgabenstellung	8
C	Reaktionen und Ergebnisse	
C-I	Allgemeines	9
C-II	Zersetzung des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons	10
C-III	Zersetzung des 1-Amino-apocampher-tosylhydrazons	14
C-IV	Zersetzung des 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazons	16
C-V	Zersetzung des Campher-benzolsulfonyl-hydrazons	17
C-VI	Desaminierung des N-Nitroso-N-bornyl-äthyl-urethans in Methanol/Natriummethylat	26
D	Bildungsmöglichkeiten der Reaktionsprodukte	
D-I	Diskussionsgrundlage	27
D-II	Reaktionsprodukte aus 1-heterosubsti-tuierten 2-Diazocamphanen	29
D-II-1	1-Amino-apobornylsystem	30
D-II-2	1-Acetamino-apobornylsystem	31
D-II-3	1-Hydroxy-apobornylsystem	34
D-III	Reaktionsprodukte aus dem 2-Diazocamphan	
D-III-1	Produkte aus carbenoiden Vorstufen: Tricyclen	34

D-III-2	Produkte aus ionischen Vorstufen	36
D-III-3	Diskussion der protonenkatalysierten Zersetzung des 2-Diazocamphans	40
E	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	49
F	Experimenteller Teil	
F-I	Apparate und physikalische Messungen	53
F-II	Gaschromatographiebedingungen	54
F-III	Darstellung der Ausgangsprodukte	
F-III-1	Campher-tosylhydrazon	57
F-III-2	Campher-benzolsulfonylhydrazon	57
F-III-3	N-Bornyl-N-nitroso-äthylurethan	58
F-III-4	1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazon	59
F-III-5	1-Amino-apocampher-tosylhydrazon	64
F-III-6	1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazon	67
F-IV	Ausführung der Zersetzungen	
F-IV-1	Photolyse des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons	70
F-IV-2	Photolyse des 1-Amino-apocampher-tosylhydrazons	74
F-IV-3	Photolyse des 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazons	75
F-IV-4	Photolyse des Campher-benzolsulfonylhydrazons in DMÄ/H_2O/NaOH	75
F-IV-5	Photolyse des Campher-benzolsulfonylhydrazons in DMÄ/D_2O/NaOD	76
F-IV-6	Photolyse des Campher-benzolsulfonylhydrazons in $CH_3OH/NaOCH_3$	77
F-IV-7	Desaminierung des N-Nitroso-N-bornyl-äthylurethans in $CH_3OH/NaOCH_3$	78
F-V	Darstellung von Vergleichssubstanzen	
F-V-1	Nopinon	79

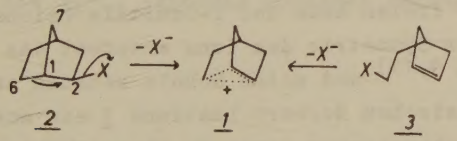
F-V-2	Camphenilon	79
F-V-3	Belichtung von Nopinon und Camphenilon	79
F-V-4	Gemisch von 4-Isopropenyl-cyclohexanon und 4-Isopropyliden-cyclohexanon	80
F-V-5	Bornen	83
F-V-6	Tricyclen	84
F-V-7	Fenchene (Isomerengemisch)	85
F-V-8	Terpinolen	85
F-V-9	α-Fenchol	86
F-V-10	α-Fenchylmethyläther	87
F-V-11	cis-Methylnopinol (Pinenhydrat)	87
F-V-12	cis-Methylnopinylmethyläther	88
F-V-13	Epi-isoborneol	89
G	Literaturverzeichnis	91

A Nichtklassische Norbornylkationen

I Solvolysereaktionen

Solvolysen von exo-Norbornylderivaten verlaufen mit wesentlich größerer Geschwindigkeit als die vergleichbarer offenkettiger oder monocyclischer Verbindungen. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind vollständig racemisiert und weisen ausschließlich exo-Konfiguration auf (> 99,98 %). Zur Deutung dieser Ergebnisse formulierten NEVELL, de SALAS und WILSON [1] sowie später WINSTEIN et.al.[2-5] eine Beteiligung des σ-Elektronenpaares zwischen C_1 und C_6 im Übergangszustand und ein mesomeres, symmetrisch verbrücktes Carboniumion als Zwischenstufe der Solvolyse.

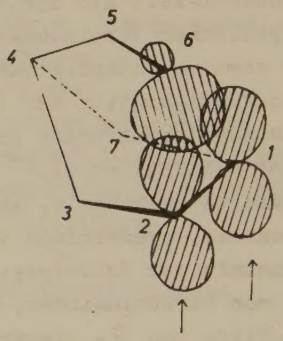
Allgemein definiert man Carboniumionen, die eine Ladungsdelokalisierung mit Hilfe von σ- Elektronenpaaren oder weit entfernten, nicht zur Mesomerie befähigten π-Elektronenpaaren erreichen, als nichtklassisch. So kann man sich das nichtklassische Norbornylkation 1 sowohl aus 2 als auch aus 3 entstanden denken:[6,7]



2 1 3

Der solvolytische Ringschluß 3 → 1 wurde besonders von BARTLETT [8] eingehend untersucht. Vom β-Cyclopentenyläthylkation 3 ausgehend, leitete STREITWIESER [9] die Orbitalanordnung 4 des nichtklassischen Norbornylkations ab.

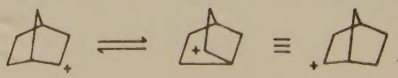
Ein sp^2-Orbital an C_6 überlappt mit den beiden p-Orbitalen an C_1 und C_2 zu einer Teil-σ-Bindung, andererseits überlappen die beiden p-Orbitale miteinander zu einer Teil-π-Bindung. Eine derartige Mehrzentrenüberlappung weist nach STREITWIESER einen minimalen Energieinhalt auf:



4

Eine solche Orbitalanordnung erklärt auf einfache Weise die ausschließliche Entstehung von racemischen exo-Substitutionsprodukten bei Solvolysen von exo-Norbornylderivaten. Der Angriff des Nucleophils kann nur in Pfeilrichtung auf die freien Äste der p-Orbitale (siehe 4) erfolgen; wegen der Symmetrie des Ions entsteht das Racemat.

H.C. BROWN [9,11] und seine Schule setzten an die Stelle des nichtklassischen Norbornylkations 1 ein schnell äquilibrierendes Paar klassischer Ionen 5. Die nichtklassische Spezies 1 hat für BROWN lediglich den Charakter eines Übergangszustandes.

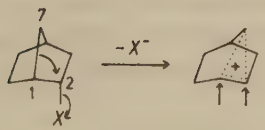


5 5

Die ausschließliche exo-Substitution erklärt er durch eine sterische Hinderung der endo-Seite des Kations (hierzu auch [12]); selbst Norbornylradikale ergeben bevorzugt, aber nicht ausschließlich exo-Substitutionsprodukte.[13] Wegen der genannten sterischen Hinderung sollen endo-Norbornylderivate nur langsam solvolysieren, während die exo-Derivate eine "normale" Solvolysegeschwindigkeit aufweisen. Bei einer Reihe von 1- und 2- arylsubstituierten Norbornylverbindungen wurde ein klassisches Kation als Zwischenstufe bei Carboniumionenreaktionen durch Kernresonanzmessungen nachgewiesen.[14,15]

SCHLEYER [16] führt zur Erklärung der vorwiegenden exo-Substitutionen die Torsionsspannung eines klassischen Kations im Übergangszustand der Substitution an. Er hält diesen Torsionseffekt zusammen mit anderen sterischen und elektronischen Wechselwirkungen jedoch nicht für ausreichend, die experimentellen Daten vollständig zu erklären.[17]

Bei der Nachbargruppenwirkung einer σ-Bindung in Solvolysen handelt es sich um eine Art S_{Ni}-Reaktion, die synchron mit dem Austritt des Substituenten erfolgt. Hierzu ist eine trans-Stellung von σ-Bindung und Substituent erforderlich. Die Solvolyse von endo-Norbornylverbindungen kann also nur durch die C_1-C_7 -Bindung anchimer beschleunigt werden.



6

Eine solche Beteiligung führt letztlich zum nichtklassischen Norpinylkation 6, aus dem durch Substitution (in Pfeilrichtung) unter Retention Norpinyl- und endo-Norbornylverbindungen entstehen sollten. Diese Art der Nachbargruppenbeteiligung wird wegen der erhöhten Ringspannung als unwahrscheinlich angesehen.[7)]

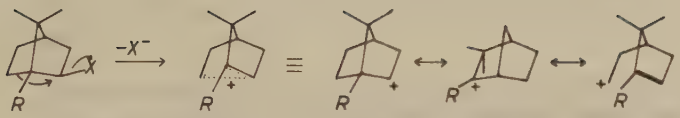
Ein Vergleich der Solvolyse der exo- und endo-Norbornylbrosylate (-p-brombenzolsulfonate) zeigt folgende Unterschiede:

a) Das exo-Brosylat reagiert ca. 1600 mal schneller.[3,4)]
b) In beiden Fällen entstehen nur exo-Substitutionsprodukte.[3,4)]
c) Die Produkte sind zu ca. 7-8% optisch aktiv, wenn sie aus dem endo-Brosylat hervorgehen.[18)]
d) Aus dem endo-Brosylat entstehen mehr Olefine als aus dem exo-Brosylat.[18)]
e) Norpinylverbindungen werden nicht gefunden.[18)]

Die Autoren erklären die Unterschiede, indem sie bei der Reaktion der endo-Verbindung zunächst die Entstehung eines klassischen Kations annehmen, das teilweise durch Substitution abgefangen wird, sich zum größten Teil aber in das nichtklassische Norbornylkation umlagert. Dieses kann direkt nur aus dem exo-Substrat entstehen.

Alles bisher über das Norbornylsystem Gesagte läßt sich sinngemäß auch auf das 1-substituierte Apocamphylsystem übertragen. Hier werden bei der Solvolyse des (endo-) Bornyltosylats sogar Spuren der beiden Pinene sowie Spuren von monocyclischen Verbindungen gefunden, bei der Solvolyse des exo-Tosylats entstehen diese Verbindungen nicht.[19)]

Im Bornylsystem ist das nichtklassische Kation 45 nicht mehr symmetrisch:



45 46 48

Während im Norbornylsystem durch Substitution ein Paar optischer Antipoden in gleicher Menge entstehen, bilden sich hier verschiedene Verbindungen, welche sich formal von den Carboniumionen 46 und 48 ableiten. Eine Racemisierung kann nur durch eine 6 → 2 -Hydridwanderung zustande kommen.

Eine ausführliche Übersicht über nichtklassische Norbornyl- und Bornylkationen findet sich in [10,7,19].

II Desaminierungen

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Carboniumionen bieten die verschiedenen Desaminierungsreaktionen. In jedem Fall entsteht als Zwischenstufe ein Diazoniumion, welches im alkalischen Medium im Gleichgewicht mit der entsprechenden Diazoverbindung steht.[20] Die Protonierung der Diazoverbindung kann im Bicyclo- [2,2,1]- System entweder zum exo- oder endo -Diazoniumion führen, wobei die exo-Protonierung überwiegen sollte. (Siehe auch [21]; zur Protonierung von Diazoverbindungen [22].)

Aus umfangreichen experimentellen Daten geht hervor, daß der Substituentenangriff am C_2 des Norbornangerüsts überwiegend von der exo-Seite her erfolgt, wenn die Bindungselektronen an C_2 in einem sp^2 - Hybrid vorliegen. Diese Beobachtungen wurden gemacht bei der Substitution von eindeutig klassischen Norbornylkationen,[23,24] sowie bei der Reduktion der 2-Ketoderivate mit $NaBH_4$ oder $LiAlH_4$.[25] Imletzten Falle genügen allerdings schon zwei geminale Dimethylgruppen in 7-Stellung, den endo-Angriff des Reagenzes bevorzugt ablaufen zu lassen. Ein Proton ist jedoch sehr viel kleiner als die genannten komplexen Hydride, so daß solche sterischen Effekte keine Rolle spielen sollten.

Untersucht wurde ferner die Stereochemie der Hydrid-[26] Methyl-[26] und Phenylwanderung [27] aus der 3- in die 2-Stellung entsprechender 2-Norbornylkationen. Es lagern nur 3-exo-Substituenten um. Weiterhin folgt eine bevorzugte exo-Substitution bzw. -Protonierung aus der Torsionsspannungstheorie von SCHLEYER.[16]

Aliphatische Diazoniumionen spalten sehr leicht Stickstoff ab, die entstehenden Carboniumionen sind recht energiereich, man findet daher weitergehendere Umlagerungen als bei den entsprechenden Solvolysen.[28] So führt die Desaminierung der beiden Norbornylamine in Essigsäure jeweils zu

einem Gemisch der exo- und endo-Acetate (COREY [29]). BERSON,[30] der die Reaktion eingehend untersuchte, stellte fest:

a) Aus dem endo-Amin entsteht etwa die doppelte Menge endo-Acetat wie aus dem exo-Amin.
b) Die Konfigurationserhaltung der exo-Acetate ist grösser, wenn sie aus den endo-Aminen hervorgehen.
c) Die entstehenden endo-Acetate sind optisch rein.

HÜCKEL [31] fand bei der Desaminierung von Bornylamin (endo) mit salpetriger Säure unter den Reaktionsprodukten α-Terpineol, eine monocyclische Verbindung, die bei der Desaminierung von Isobornylamin (exo) nicht auftrat.

B Aufgabenstellung

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß sich exo- und endo-Norbornyl- und -Bornylverbindungen sowohl bei Solvolysen als auch bei Desaminierungen in ihren Reaktionsprodukten voneinander unterscheiden. Diese Unterschiede treten bei Desaminierungsreaktionen stärker in Erscheinung als bei Solvolysen. Der Grund hierfür mag sein, daß bei Solvolysen stark solvatisierte und daher energiearme Carboniumionen auftreten, während die Desaminierung zu energiereicheren Zwischenstufen führt.[28)]

Zur Erklärung der skizzierten Unterschiede hat man bei exo-Substraten stets eine anchimere Beteiligung der C_1-C_6-σ-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und somit auch im Übergangszustand angenommen, aus dem endo-Substrat sollen dagegen ohne anchimere Beteiligung der C_1-C_7-σ-Bindung kationische Zwischenstufen entstehen. Ziel der Arbeit war es, zu untersuchen, ob nicht auch die C_1-C_7-σ-Bindung eine Nachbargruppenwirkung beim Zerfall von endo-Apobornyldiazoniumionen ausüben kann. Durch Substitution der 1-Stellung mit unterschiedlich stark elektronenschiebenden Substituenten wurde versucht, einen Einfluß auf die Nachbargruppenwirksamkeit der C_1-C_7-Bindung auszuüben.

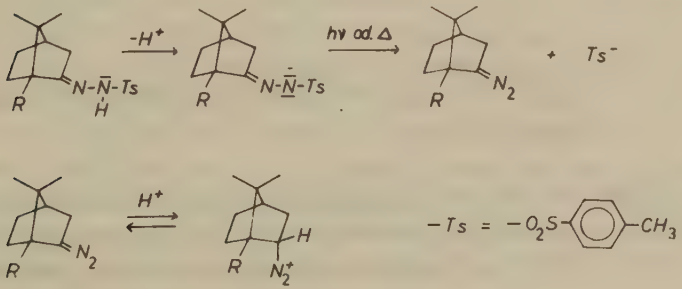
C Reaktionen und Ergebnisse

I Allgemeines

Die Säureempfindlichkeit der meisten Terpenalkohole und -kohlenwasserstoffe läßt eine saure Desaminierung der Apocamylamine mit salpetriger Säure ungeeignet erscheinen, da keine kinetische Kontrolle gewährleistet ist.

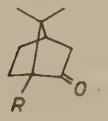
Diazoverbindungen werden auch im alkalischen Medium noch protoniert, [20] dabei sollte in überwiegendem Maße das gewünschte endo-Diazoniumion entstehen (siehe A-II). Die übliche Methode der Darstellung von Diazoverbindungen aus dem Nitrosoharnstoff führt nicht zum Ziel, da schon der Bornylnitrosoharnstoff nicht beständig ist. [21] Wie eigene Versuche ergaben, läßt sich das N-Nitroso-N-bornyl-äthylurethan ebenfalls nicht in Substanz isolieren; aus Vergleichsgründen wurde jedoch eine Probe direkt nach dem Darstellungsversuch in Methanol/Natriummethylat zersetzt.

Dagegen stellt sowohl die thermische [32] wie auch die photolytische [21,33] Zersetzung von Tosylhydrazon-Alkalisalzen (Tosyl = p-Toluolsulfonyl) in protischen Lösungsmitteln eine Methode dar, über die intermediär auftretende Diazoverbindung Diazoniumionen zu erzeugen. Beide Zersetzungen verlaufen nach dem gleichen Mechanismus:



Die photolytische Zersetzung gestattet jedoch eine breitere Wahl der Lösungsmittel und erlaubt das Arbeiten bei Zimmertemperatur, was für eine kinetische Kontrolle der Reaktion wesentlich ist.[34)]

Elektronenschiebende Substituenten in 1-Stellung des Apocamphers 10 (R = H) sollten die "Nucleophilie", d.h. die Nachbargruppenwirksamkeit, der C_1-C_7- σ-Bindung erhöhen. Als Substituenten R wurden gewählt:



10

α)	R =	$-CH_3$	Campher
β)		$-NH-COCH_3$	1-Acetamino-apocampher
γ)		$-NH_2$	1-Amino-apocampher
δ)		$-OH$	1-Hydroxy-apocampher

Die Tosyl- bzw. Benzolsulfonylhydrazone dieser aufgeführten Verbindungen wurden dargestellt und ihre Natriumsalze in protischen Lösungsmitteln photolytisch zersetzt. Es ist zweckmäßig, nur so lange wie eben nötig zu belichten (Ende der Stickstoffentwicklung), um photochemische Sekundärreaktionen der Endprodukte zu vermeiden.

Formeln, Namen und Bezifferung der zu erwartenden Endprodukte sind aus Schaubild I (Seite 17 ff.) ersichtlich. Die Bezifferung von Zwischenstufen der Reaktion ist aus Schaubild II (Seite 27) und Schaubild IV (Seite 48) zu entnehmen.

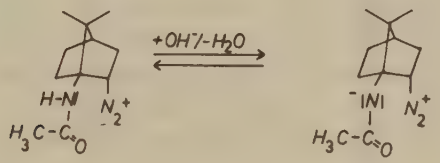
II Zersetzung des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons (F-IV-1)

Wegen des polaren Substituenten in 1-Stellung ist das 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazon in rein wässriger Natronlauge löslich. Die Reaktion kann daher ohne Lösungs-

vermittler durchgeführt werden. Da als Reaktionsprodukte Ketone entstehen, wurde auf die Zersetzung in Methanol/Methylat verzichtet. Die Substitution von intermediär auftretenden Carboniumionen durch das Methylation würde zu komplexeren Produktgemischen führen, die sich nicht gaschromatographisch analysieren lassen.

Der Stickstoff entwickelt sich während der Belichtung sehr rasch. Nach ca. 15 min ist die theoretische Menge freigesetzt und die Reaktion beendet. Zur Hydrolyse eventuell gebildeter ketalartiger Verbindungen wurde leicht angesäuert und nach 20-30 min aufgearbeitet.

Durch eine Deprotonierung des Amidstickstoffs wird der +M- Effekt der Acetaminogruppe wesentlich erhöht. Man



sollte also eine starke Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von dem p_H-Wert der Lösung erwarten. Es wurden daher Zersetzungen bei sechs verschiedenen Basenkonzentrationen vorgenommen.

Die qualitative Auswertung wurde gaschromatographisch durch Vergleich der Retentionszeiten auf zwei verschiedenen Säulen mit denen authentischer Proben durchgeführt. Der quantitativen Auswertung liegen Chromatogramme nach F-II-5 (110^o) mit Campher als innerem Standard zugrunde.

Um sicher zu gehen, daß die Acetaminogruppe während der Reaktion nicht teilweise verseift wird, wurde bei zwei Kontrollversuchen das Reaktionsgemisch vor der Belichtung 60 min lang stehen gelassen; die entsprechenden Resultate finden sich in den rechten beiden Spalten von Tabelle I.

Tabelle I

Nr.	Sub-stanz	Ret.Zeit (min) F-II- -7	Ret.Zeit (min) F-II- -5 110°	Ansatz F-IV-1, a)-h) Basenkonzentration (Normalität): Relative Ausbeute (%) a) 0,02 n	b) 0,03 n	c) 0,04 n	d) 0,07 n	e) 0,1 n	f) 0,2 n	g) 0,03 n	h) 0,1 n
-	A	⊥	9,4	-	0,1	-	-	-	-	Spur	-
-	B	-	9,6	-	-	-	-	-	-	-	-
-	C	-	9,9	-	-	-	-	-	-	-	-
33	Camphe-nilon	15,7	15,3	81,2	72,1	59,3	42,3	20,9	12,7	72,2	29,6
22	Campher	-	20,5	-	-	-	-	-	-	-	-
34	Nopinon	23,2	22,1	16,7	25,0	33,7	49,0	65,6	75,0	22,8	61,5
-	D	-	23,7	-	0,5	0,7	1,1	1,1	-	0,3	-
-	E	-	25,6	-	-	0,7	1,1	1,1	-	0,4	-
-	F	30,9	26,6	-	-	0,7	1,1	2,7	-	0,4	-
-	G	36,0	28,7	1,0	1,3	2,0	2,6	4,4	5,6	1,7	4,1
-	H	-	35,9	-	-	-	-	1,1	-	0,4	-
-	K	-	40,3	1,0	1,0	3,0	2,8	3,3	6,8	1,8	4,8
Absolutausbeute (%)				82,0	76,0	38,5	24,8	19,7	16,7	60,0	21,6

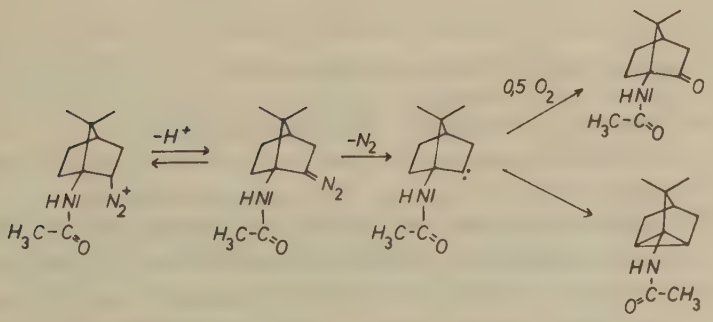
Chromatographiebedingungen der quantitativen Auswertung: F-II-5, 110°, Campher als innerer Standard.

Alle mit Buchstaben benannten Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Die ringgeöffneten monocyclischen Verbindungen 4-Isopropyliden-cyclohexanon 35 und 4-Isopropylen-cyclohexanon 36 waren nicht entstanden. Bei der Belichtung von Nopinon entsteht die als A bezeichnete Verbindung als Hauptprodukt. Sekundäre Photolyseprodukte des Nopinons sind also nicht anwesend. Camphenilon wird unter gleichen Bedingungen nicht merklich photolytisch zersetzt. (Siehe F-V-3)

Die Versuchsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Das Mengenverhältnis Nopinon 34 / Camphenilon 33 wird mit wachsender Basenkonzentration wesentlich größer.
b) Die Absolutausbeute nimmt mit steigender Basenkonzentration stark ab; es werden dabei mehr Nebenprodukte gebildet.
c) Die Kontrollversuche zeigen, daß die Acetaminogruppe während der Reaktion nicht verseift wird.

Die Abnahme der Absolutausbeute spricht für einen zunehmend carbenoiden Verlauf der Reaktion bei höheren Basenkonzentrationen. Die hierbei zu erwartenden Produkte



1-Acetamino-apocampher (durch Autoxidation) und 1-Acetamino-7,7-dimethyl-tricyclo [2,2,1,$0^{2,6}$] heptan (durch Einschiebung) konnten nicht isoliert werden.

Sowohl das entstehende Camphenilon (zu 96,7 %) wie auch das Nopinon (zu 98,5 %) sind innerhalb der Meßgenauigkeit optisch rein (Auswertung siehe F-IV-1). Die Reaktion verläuft also unter Retention. Theoretisch wäre eine teilweise Racemisierung des Camphenilons denkbar, da bei einer Camphenilonvorstufe eine zur Racemisierung führende 6 ⟶ 2 -Hydridwanderung auftreten könnte (siehe D-II-2).

III Zersetzung des 1-Amino-apocampher-tosylhydrazons F-IV-2

Zersetzungen und Analysen wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Acetaminoverbindung durchgeführt. Es wurde die Produktzusammensetzung bei fünf verschiedenen Basenkonzentrationen untersucht.

Tabelle II (Seite 15)

Der Versuch liefert folgende Ergebnisse:

a) Nopinon ist in allen Fällen Hauptprodukt.
b) Die Basenabhängigkeit des Verhältnisses Nopinon 34 / Camphenilon 33 ist nur schwach ausgeprägt.
c) Die Absolutausbeute muß als konstant angesehen werden.
d) Es entstehen die gleichen Nebenprodukte wie bei der Zersetzung des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons, neu sind jedoch B und C, deren Retentionszeiten schon in Tabelle I (Seite 12) aufgeführt sind.

Tabelle II

Nr.	Substanz	Relative Ausbeute (%) Ansatz F-IV-2, a) - e) Basenkonzentration (Normalität) a) 0,016 n	b) 0,02 n	c) 0,03 n	d) 0,1 n	e) 0,2 n
-	A	2,1	3,1	1,4	2,5	1,4
-	B	0,4	Spur	-	-	Spur
-	C	0,5	0,4	-	-	Spur
33	Campphenilon	5,0	2,7	3,2	2,5	2,2
34	Nopinon	81,2	86,7	89,8	89,8	91,0
-	D	2,5	1,3	0,2	0,3	Spur
-	E	0,2	0,3	0,1	-	-
-	F	2,3	0,8	0,6	0,6	0,5
-	G	2,6	2,0	2,3	1,8	2,5
-	H	0,6	0,3	0,3	0,2	Spur
-	K	2,7	2,2	2,1	2,3	2,4
Absolutausbeute (%)		47,5	49,2	55,0	52,8	49,0

Gaschromatographiebedingungen der quantitativen Auswertung: F-II-5, 110°, Campher als innerer Standard.

IV Zersetzung des 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazons F-IV-3

Die Zersetzungen wurden bei sechs verschiedenen Basenkonzentrationen unter den gleichen Bedingungen wie zuvor durchgeführt und analysiert.

Tabelle III

Nr.	Substanz	Ret. Zeit (min)	Relative Ausbeute (%) Ansatz F-IV-3, a) - f) Basenkonzentration (Normalität) a) 0,02 n	b) 0,05 n	c) 0,1 n	d) 0,2 n	e) 0,5 n	f) 2,0 n
-	L	10,5	1,2	0,9	0,6	1,1	0,8	1,3
-	M	11,2	0,3	0,9	0,3	0,9	1,0	1,2
33	Camphenilon	15,2	50,0	60,1	55,4	56,0	58,9	61,3
-	N	17,8	14,4	12,2	17,0	17,1	14,2	13,8
34	Nopinon	22,1	15,3	6,4	11,5	5,5	4,2	3,8
-	D	23,7	-	0,5	Spur	1,0	1,2	2,2
-	O	24,4	0,8	1,0	1,0	1,5	1,2	1,5
-	P	27,6	2,6	3,2	2,7	2,9	2,9	2,6
-	Q	29,7	3,1	3,6	2,7	3,0	3,4	2,3
-	R	33,3	12,3	11,3	9,0	11,0	12,2	10,3
Absolutausbeute (%)			56,0	63,0	72,0	56,4	56,0	42,3

Gaschromatographiebedingungen für qualitative und quantitative Analyse: F-II-5, 110°; Campher als innerer Standard.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Es entsteht immer mehr Camphenilon 33 als Nopinon 34.
b) Es treten zwei neue Hauptprodukte (N,R) auf. Auch die Nebenprodukte sind mit Ausnahme von D völlig neu.
c) Das Verhältnis Nopinon/Camphenilon nimmt ab mit zunehmender Basenkonzentration im Gegensatz zu beiden vorhergehenden Reihenversuchen.
d) Die Absolutausbeuten schwanken ohne deutlichen Zusammenhang mit der Basenkonzentration.

V Zersetzung des Campher-benzolsulfonylhydrazons F-IV-4,-5,-6

Das Campher-benzolsulfonylhydrazon wurde verwendet, da das aus dem Tosylhydrazon entstehende Toluol präparative Trennungen erschwert (siehe [35]). Das aus dem Benzolsulfonyl-hydrazon entstehende Benzol stört nicht. Die Produktzusammensetzung ist von der Art des verwendeten Hydrazons unabhängig, wie Kontrollversuche zeigten.

Die Belichtungen wurden in einem Lösungsmittel aus 1,2-Dimethoxyäthan (DMÄ)/H_2O/NaOH sowie in CH_3OH/$NaOCH_3$ durchgeführt; die Base lag in mäßigem Überschuß vor (F-IV-4,5,6). Die Stickstoffentwicklung geht recht langsam vor sich, sie ist erst nach ca. 4 Std. beendet. Bei der Belichtung in wässrigem Medium tritt während der Reaktion die rote Farbe des 2-Diazocamphans auf. In methanolischer Lösung konnte eine solche Färbung nicht beobachtet werden.

Die entstehenden Verbindungen wurden anhand der Retentionszeiten auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen gaschromatographisch identifiziert; die Alkohole konnten nur auf

einer Säule untersucht werden. Da jedoch die entsprechenden Methyläther aus der Reaktion in Methanol/Methylat einwandfrei nachgewiesen wurden, kann die Identität der zugehörigen Alkohole als gesichert gelten. Einige kleine Peaks im Gaschromatogramm blieben unaufgeklärt, sie machen jedoch weniger als 1 % der Gesamtausbeute aus.

Zur Veranschaulichung der Nomenklatur seien die auf ihre Anwesenheit im Reaktionsgemisch untersuchten Substanzen im Folgenden aufgezeichnet. Die Bezifferung der Atome ist nur bei einem Vertreter der jeweiligen Substanzklasse durchgeführt.

Schaubild I

Bornen
11

Tricyclen
12

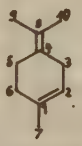
Camphen
13

Fenchenisomerengemisch, vermutlich bestehend aus: 14, 15, 16:

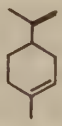
Cyclofenchen
14

γ-Fenchen
15

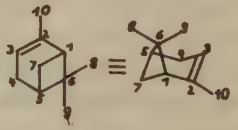
α-Fenchen
16



Terpinolen
17

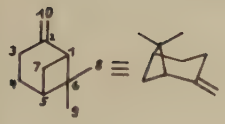


Limonen
18



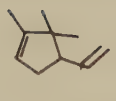
α-Pinen
19

Schaubild I



β-Pinen

20

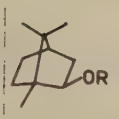


1-Vinyl-2,2,3-trimethyl-cyclopenten-3

21

Campher

22

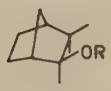


a) Isoborneol R=H
b) -äther R=CH_3

23a,b

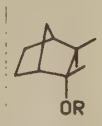
a) Borneol R=H
b) -äther R=CH_3

24a,b



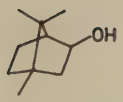
a) Camphenhydrat R=H
b) -äther R=CH_3

25a,b



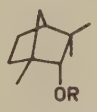
a) Methylcamphenilol R=H
b) -äther R=CH_3

26a,b



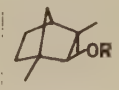
Epiisoborneol

27



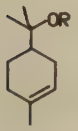
a) α-Fenchol R=H
b) -äther R=CH_3

28a,b



β-Fenchol
a) R=H

29



a) α-Terpineol R=H
b) -äther R=CH_3

30a,b

a) cis-Methylnopinol R=H (+)
b) -äther R=CH_3

31a,b

Schaubild I

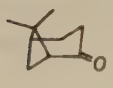
a)trans-Methylnopinol R=H (+)
b)-äther R=CH_3

32a,b

(+) In der Literatur findet sich auch folgende Nomenklatur:
31: Pinenhydrat 32: Methylnopinol

Camphenilon

33



Nopinon

34

4-Isopropyliden-cyclohexanon

35

4-Isopropenyl-cyclohexanon

36

Von den in Schaubild I aufgeführten Substanzen wurden folgende in den Reaktionsgemischen identifiziert:

Tabelle IV

Tabelle IV

Nr.	Produkt	Retentionszeit (min) Reaktion in DMA/H_2O/NaOH F-II-5 110° 1G-3	F-II-5 80° 1G-3	F-II-6 90° 3G-2	F-II-6 70° 3G-2	Reaktion in $CH_3OH/NaOCH_3$ F-II-5 100° 1G-3	F-II-6 85° 3G-2
11	Bornen	6,1	9,4	11,9	17,8	7,7	13,3
12	Tricyclen	6,5	10,4	13,2	20,3	8,3	15,0
19	α-Pinen	6,7	11,1	13,9	21,8	8,6	15,8
	X_1	7,0	11,6	-	-	-	-
16	α-Fenchen (?)	7,3	12,4	15,1	23,8	-	17,1?
13	Camphen	7,35	12,6	15,3	24,2	9,7	17,3
	X_2	8,1	14,1	16,1	26,2	-	-
20	β-Pinen	8,4	15,2	17,7	29,1	11,2	20,1
18	Limonen	11,0	22,6	24,2	42,7	15,2	27,3
17	Terpinolen	14,7	33,4	34,3	64,3	21,0 wie 23b	38,3
	Y_1	-	-	-	-	17,0	34,8
22	Campher	26,1	66,8	35,1	64,3	39,2	39,5 wie 23b
	Y_2	-	-	-	-	27,4	48,2
32	a)tr.-Methylnopinol b) - äther	29,6	85,4	-	-	27,7	52,7
25	a)Camphenhydrat b) - äther	34,5	102,0	-	-	31,5	61,0
31	a)cis-Methylnopinol b) - äther	34,5	105,2	-	-	31,9	57,9
28	a) α-Fenchol b) - äther	~36	108,3	-	-	-	-
	X_3	40,4	-	-	-	?	?
23	a)Isoborneol b) - äther	47,3	-	-	-	21,0 wie 17	39,5 wie 22
30	a) α-Terpineol b) - äther	51,4	-	-	-	48,7	-
24	a)Borneol b) - äther	53,5	-	-	-	22,5	41,5
	X_4	59,0	-	-	-	?	?
	Y_3	-	-	-	-	52,6	-

Die unbekannten Produkte Y_1,Y_2 und Y_3 treten nur bei der Zersetzung des N-Nitroso-N-Bornyl-äthylurethans auf, vermutlich sind sie nur als Verunreinigung im Nitrosourethan enthalten und somit keine Reaktionsprodukte.

Abbildungen von typischen Chromatogrammen finden sich in [35]. Die bei 110° nach F-II-5 nicht getrennten Alkohole Camphenhydrat 25a, cis-Methylnopinol 31a und α-Fenchol 28a werden bei 80° glatt getrennt.

Die unbekannte Substanz X_1 ist nur bei längerem Belichten nachweisbar, die Lösung ist dann gelb gefärbt. Auf der 3G-2 -Säule (F-II-6) tritt sie überhaupt nicht in Erscheinung. Da diese Säule aber die restlichen Kohlenwasserstoffe in der gleichen Reihenfolge wie die 1G-3 -Säule (F-II-5) bringt und nur polare Substanzen wesentlich andere Chromatogramme liefern (siehe Tabelle IV), liegt es nahe, daß es sich bei 40 um ein sekundäres, polares Abbauprodukt handelt.

Bei der Belichtung in $CH_3OH/NaOCH_3$ entsteht ein Äther, bei dem es sich nach Menge und Retentionszeit um trans-Methylnopinolmethyläther 32b handeln könnte. Dieser Äther konnte jedoch als Vergleichssubstanz nicht dargestellt werden (siehe experimenteller Teil F-V-12).

Bei der Chromatographie nach F-II-5, 100° werden Terpinolen 17 und Isobornylmethyläther 23b nicht getrennt, nach F-II-6, 85° fallen dagegen die Peaks von 23b und Campher 22 zusammen, so daß alle drei Substanzen qualitativ und quantitativ durch Differenzbestimmung nachgewiesen werden können.

In $CH_3OH/NaOCH_3$ entsteht ein weiterer Kohlenwasserstoff (ca. 0,5 %) mit der Retentionszeit 16,5 min (F-II-5, 100°) bzw. 31,5 min (F-II-6, 85°). Hierbei handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein Sekundärprodukt, denn die gleiche Substanz entsteht beim Belichten von α-Pinen in Methanol. Die Substanz wurde daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Die quantitative Analyse der Gaschromatogramme stößt insofern auf Schwierigkeiten, als die Substanzen in sehr unterschiedlichen Mengen vorhanden sind. Weiterhin sind die Retentionszeiten stark verschieden, so daß man die angegebenen Prozentzahlen nur als Näherungswerte betrachten kann.

Bei den Belichtungen in DMÄ/H_2O/NaOH hängt die Zusammensetzung des Produktgemisches stark von der Beschaffenheit des Lösungsmittels ab. Die Versuche wurden bei stets gleicher Basenkonzentration, aber wechselnder Wassermenge des Lösungsmittels durchgeführt (siehe exper. Teil F-IV-4).

Campher kann sowohl durch einfache Verseifung aus dem Hydrazon als auch durch Sauerstoffabstraktion des intermediären 2-Carbenabornans entstehen. Da der Campher in keinem Fall ein Carboniumionenfolgeprodukt ist, wurde er bei der quantitativen Auswertung nicht berücksichtigt.

Die Werte wurden aus Chromatogrammen unter den Bedingungen F-II-5, 110° ermittelt. Zur Einzelbestimmung der Alkohole 25a, 31a und 28a wurde nach F-II-5, 80° gearbeitet.

Die Absolutausbeute der Reaktion liegt zwischen 90 und 95 %. [21]

Tabelle V

Quantitative Analyse der photolytischen Zersetzungen des Campher-benzolsulfonylhydrazons in DMÄ/H_2O/NaOH. (Die Alkalikonzentrationen der Ansätze a) bis h) sind im experimentellen Teil F-IV-4 definiert).

Tabelle V

Nr.	Produkt	Relative Ausbeute (%); Ansatz F-IV-4, a)-h)							
		a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)
11	Bornen	5,2	4,2	1,7	0,7	3,2	2,3	2,4	0,8
12	Tricyclen	72,5	61,0	31,7	19,0	44,8	31,2	45,0	16,8
19	α-Pinen	Spur	Spur	0,7	0,6	0,4	0,25	0,8	0,3
-	X_1	0,5	0,4	0,7	-	0,2	0,1	0,2	0,3
16	α-Fenchen ?	-	-	<0,01 Spur	<0,01 Spur	-	-	-	-
13	Camphen	9,3	11,3	41,7	35,5	16,0	17,3	20,0	21,2
-	X_2	Spur	0,05	0,4	-	0,04	0,04	0,05	-
20	β-Pinen	0,2	1,7	0,17	0,5	0,3	0,25	0,2	0,3
18	Limonen	0,3	0,5	0,45	0,9	0,7	1,05	0,65	1,1
17	Terpinolen	0,1	0,1	0,02	0,5	0,02	0,15	0,2	0,8
32a	trans-Methyl-nopinol	0,1	0,15	0,1	0,2	0,25	0,3	0,25	0,7
25a	Camphenhydrat	8,9	16,6	19,5	31,4	⎫	⎫	24,7	⎫
31a	cis-Methyl-nopinol	1,1	1,4	0,8	3,1	30,0	40,7	2,0	46,8
28a	α-Fenchol	0,2	0,2	0,2	0,5	⎭	⎭	0,3	⎭
-	X_3	Spur	Spur	0,06	0,3	Spur	0,07	0,1	4,2
23a	Isoborneol	Spur	Spur	0,25	0,9	0,25	0,3	0,1	0,1
30a	α-Terpineol	1,0	2,3	1,4	3,2	3,5	4,3	3,1	5,4
24a	Borneol	Spur	Spur	0,05	0,4	0,1	0,3	0,08	-
-	X_4	Spur	Spur	Spur	Spur	0,25	0,5	Spur	-

Tabelle VI

Quantitative Analyse der Zersetzungen in Methanol/Methylat

Nr.	Produkt	Relative Ausbeute (%)	
		Belichtung Campherhydrazon F-IV-6	Zersetzung Nitrosourethan F-IV-7
11	Bornen	0,05	2,0
12	Tricyclen	11,5	4,9
19	α-Pinen	1,3	2,0
13	Camphen	54,3	37,9
20	β-Pinen	1,0	1,3
18	Limonen	0,9	1,2
-	Y_1	-	0,7
17	Terpinolen	0,25	0,2
23 b	Isobornyläther	1,2	0,7
24 b	Bornyläther	0,5	0,5
-	Y_2	-	0,5
32 b	trans-Methylnopinyläther (?)	0,54	0,3
31 b	cis-Methylnopinyläther	5,4	12,0
25 b	Camphenhydratäther	19,8	32,0
30 b	α-Terpinyläther	3,3	3,4
-	Y_3	-	1,1

Die Werte für Terpinolen 17 und Isobornyläther 23 b sind aus Differenzmessungen auf zwei verschiedenen Säulen (F-II-5, 100° und F-II-6, 85°) ermittelt. Die übrigen Werte wurden nach den Bedingungen von F-II-5, 100° erhalten.

VI Desaminierung des N-Nitroso-N-bornyl-äthylurethans in Methanol / Natriummethylat, F-IV-7

Die Desaminierung des N-Nitroso-N-bornylurethans wurde als Vergleich zu der photolytischen Zersetzung des Campher-benzolsulfonylhydrazons durchgeführt. Da sich das Nitrosourethan in Substanz nicht isolieren ließ, wurde das bei der Darstellung anfallende rohe, ölige Produkt direkt desaminiert, es entwickelte sich nur ca. 15 % der theoretischen Menge an Stickstoff (F-IV-7). Außer drei neuen, in geringer Menge entstehenden Produkten Y_1, Y_2 und Y_3 konnten die gleichen Verbindungen wie bei der photolytischen Zersetzung des Campherhydrazons in ähnlichen Mengenverhältnissen nachgewiesen werden. Aus diesem Grunde sind die Ergebnisse beider Desaminierungen in Tabelle VI (C-V, S. 24) zusammengefaßt.

D Bildungsmöglichkeiten der Reaktionsprodukte

I Diskussionsgrundlage

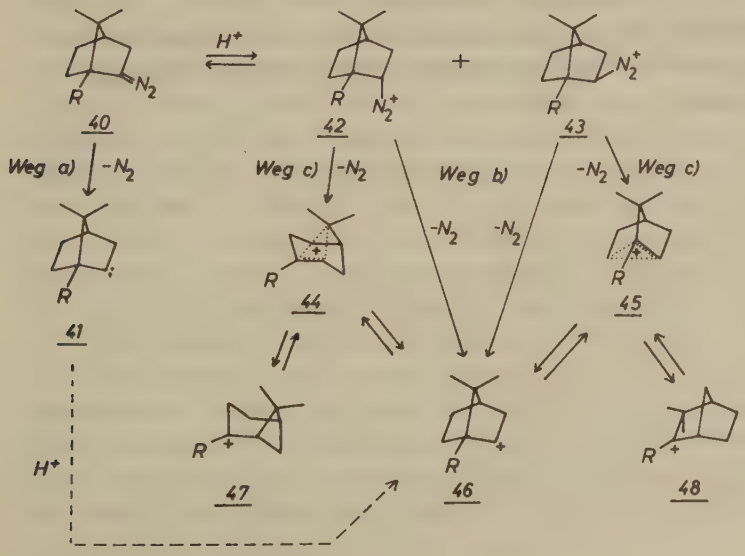
Die 1-substituierten 2-Diazocamphane 40 können auf verschiedene Weise zerfallen:

Weg a): 40 spaltet Stickstoff zum Carben 41 ab, welches sich durch intramolekulare Einschiebung stabilisiert. Protonierung zum klassischen Kation 46 ist wenig wahrscheinlich.

Schaubild II

α) R = CH_3 γ) R = NH_2

β) R = NH-$COCH_3$ δ) R = OH



Weg b): 40 wird zu den exo- und endo-Diazoniumionen 43 bzw. 42 protoniert. Beide Diazoniumionen zerfallen direkt zum klassischen Kation 46.

Weg c): Als Übergangszustände bzw. Zwischenstufen des Diazoniumionenzerfalls treten das Nopinylkation 44 bzw. das Apobornylkation 45 auf.

Nach der klassischen Schreibweise stellen 44 und 45 die Übergangszustände der WAGNER-MEERWEIN-Umlagerungen 46⇌47 bzw. 46⇌48 dar. Nichtklassisch gesehen sind 46 und 47 bzw. 46 und 48 Grenzformen der mesomeren Nopinyl- bzw. Apobornylkationen.

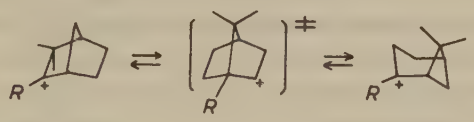
Es stellt sich nun folgende Frage:
Zerfällt die Diazoverbindung 40 zumindest teilweise nach Weg c)? Wenn ja: Sind dann die nichtklassischen Spezies 44 bzw. 45 nur Übergangszustände des Diazoniumionenzerfalls, oder sind sie echte Zwischenstufen, d.h. nichtklassische Kationen, die direkt substituiert werden?

In den folgenden Abschnitten wird versucht, die Entstehungsweisen der Reaktionsprodukte zu erklären, um daraus Rückschlüsse auf die entsprechenden Zwischenstufen zu ziehen.

II Reaktionsprodukte aus 1-heterosubstituierten 2-Diazocamphanen

Reaktionsprodukte von carbenoiden Zwischenstufen wurden in diesem System nicht isoliert.

Die Vorstufen der beiden Ketone Nopinon und Campheniion sind sicherlich die klassischen Kationen 47β,γ,δ und 48β,γ,δ:



48 46 47

β) R = -NH-COCH$_3$ γ) R = -NH$_2$ δ) R = -OH

Solche Carbimmonium- bzw. Carboxoniumionen sind besonders stark mesomeriestabilisiert (Siehe hierzu [36,37]). Im Vergleich hierzu ist die Delokalisierungsenergie eines verbrückten Kations unbedeutend und liefert keinen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des Ions. Nach BROWN [14] und SCHLEYER [15] reichen bereits Arylsubstituenten aus, die Mesomerie eines nichtklassischen Norbornylkations zu überspielen, auch eine Allylbeteiligung verhindert die Ausbildung des verbrückten Norbornylkations.[24]

Auf welche Weise aus den Ionen 47 und 48 die Endprodukte entstehen, wurde nicht untersucht. Die Ionen könnten substituiert werden oder aber ein Proton am Heteroatom eliminieren. Die so entstehenden Zwischenprodukte sollten dann leicht zu den Ketonen hydrolysieren. Um diesen letzten Schritt zu erleichtern, wurde vor der Aufarbeitung mit Wasser verdünnt und leicht angesäuert.

1 1-Amino-apobornylsystem

Bei 47γ und 48γ handelt es sich um sekundäre Carbimmoniumionen, die sich im Energieinhalt hauptsächlich durch ihre verschiedene Ringspannung unterscheiden. Hiernach müßte das Apocamphylkation 48γ die stabilere Zwischenstufe sein; als Hauptprodukt der thermodynamisch kontrollierten Reaktion sollte Camphenilon entstehen.

Bei der Zersetzung des 1-Amino-apocampher-tosylhydrazons findet man jedoch Nopinon als Hauptprodukt (Tabelle II). Das Verhältnis Nopinon/Camphenilon wird mit steigender Basenkonzentration der Zersetzungslösung etwas größer. Hieraus kann man schließen:

1) Der Zerfall des 1-Amino-2-apocamphyldiazoniumions führt nicht oder nur in untergeordnetem Maße zum 1-Amino-apobornylkation 46γ (Weg b), es müßte sonst Camphenilon als das thermodynamisch stabilere Produkt entstehen.

2) Die WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung 47γ ⇌ 48γ verläuft nur langsam.

Der Übergangszustand der WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung muß dem klassischen 1-Amino-apobornylkation 46γ nahestehen, die Stabilisierung der positiven Ladung durch den starken +M-Substituenten $-NH_2$ ist hier nicht mehr gegeben. Die Umlagerung benötigt daher eine hohe Aktivierungsenergie und verläuft nur langsam.[38)]

3) Der einzige verbleibende Weg zum 2-Amino-2-nopinylkation 47γ führt über den verbrückten Übergangszustand 44γ (Weg c).

Damit ist im Fall des 1-Aminoapobornyl-2-endo-diazoniumions 42γ bewiesen, daß die C_1-C_7-σ-Bindung synchron mit dem Austritt des Stickstoffs wandert, denn nur im endo-Diazoniumion ist diese Nachbargruppenbeteiligung möglich (Siehe Einleitung A-I).

4) Das größte erhaltene Verhältnis Nopinon / Camphenilon beträgt 91:2,2 = 41,5:1 (Tabelle II). Die exo-Protonierung des 1-Amino-2-diazocamphans muß also mindestens um den Faktor 41,5 gegenüber der endo-Protonierung bevorzugt sein. Wegen der in geringem Maße möglichen WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung 47γ ⇌ 48γ und einer Stickstoffabspaltung ohne Nachbargruppenbeteiligung ist das tatsächliche Verhältnis wohl noch größer.

5) Für die Entstehung des Camphenilons gibt es zwei bereits skizzierte Wege. Am wahrscheinlichsten erscheint der Weg über eine WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung des 2-Amino-2-nopinylkations 47γ zum 2-Amino-2-camphenilylkation 48γ.

Ein solcher Bildungsweg des Camphenilons erklärt am besten die geringe Basenabhängigkeit des Verhältnisses Nopinon / Camphenilon, (bei höherer Alkalikonzentration wird das Nopinylkation schneller abgefangen). Hierbei können jedoch auch schwer überschaubare Solvatationseffekte eine Rolle spielen.

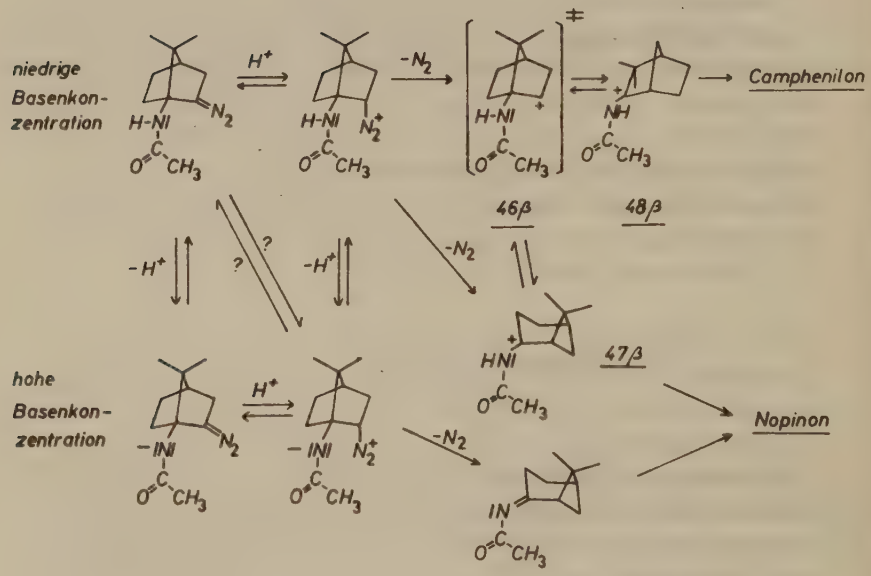
2 1-Acetamino-apobornylsystem

Etwas komplexer liegen die Verhältnisse bei der Zersetzung des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons. Die Basenabhängigkeit des Verhältnisses Nopinon / Camphenilon ist hier wesentlich ausgeprägter. Bei niedrigen Basenkonzentrationen überwiegt Camphenilon, bei höheren entsteht mehr Nopinon. Eine solche Umkehr der Produktverhältnisse kann nicht mehr allein durch ein verstärktes Abfangen des 2-Acetaminonopinylkations bei größeren Basenkonzentrationen erklärt werden.

In alkalischer Lösung sollte ein Teil des Acetamidstickstoffs deprotoniert vorliegen. (Der pK_S-Wert eines Säureamids liegt bei 16; Acetamid : $pK_S \sim 15$).[71] Ein sol-

cher Substituent mit negativer Ladung hat einen wesentlich größeren +M-Effekt als die freie Acetaminogruppe und sollte somit die Nachbargruppenwirksamkeit der C_1-C_7-σ-Bindung stark erhöhen. Das so entstehende Nopinon hat also keine Carboniumionenvorstufe.

Schaubild III



Dieser Reaktionsweg sollte mit wachsender Basenkonzentration zunehmend an Bedeutung gewinnen und würde die genannte große Basenabhängigkeit auf einfache Weise erklären (Schaubild III). Eine Unterscheidung zwischen den beiden Bildungswegen des Nopinons ist nicht möglich.

Auch das 1-Acetamino-2-diazocamphan wird überwiegend von der exo-Seite her protoniert. Dies folgt aus dem Auftreten von Nopinon als Hauptprodukt der Reaktion bei hohen Basenkonzentrationen.

Für die Entstehung des Camphenilons gibt es wieder zwei Möglichkeiten; siehe Schaubild III:

a) Das 2-Acetamino-nopinylkation 47β lagert um zum 2-Acetamino-camphenilylkation 48β, welches dann durch Folgereaktionen zum Camphenilon abreagiert.

b) Das 1-Acetamino-2-endo-apobornyldiazoniumion 42β spaltet direkt Stickstoff ab, das entstehende Carboniumion reagiert weiter zu Camphenilon.

Zwischen beiden Entstehungsmöglichkeiten des Camphenilons kann nicht unterschieden werden. Obwohl der in diesem System andere Mechanismus der Nopinonbildung keinen Schluß auf die Leichtigkeit der WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung 47β⇌48β zuläßt, ist nicht anzunehmen, daß die bei niedrigen Basenkonzentrationen entstehende große Camphenilonmenge ausschließlich über diese Umlagerung gebildet wird; eine direkte Stickstoffabspaltung aus dem Diazoniumion 42β ohne Nachbargruppenbeteiligung ist wahrscheinlich.

Sollte das 1-Acetamino-2-endo-apocamphyl-diazoniumion 42β direkt zum betreffenden Carboniumion 46β zerfallen, so könnte durch eine 6→2 -Hydridwanderung im Kation 46β und anschließende WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung teilweise racemisiertes Camphenilon entstehen. Es wurde jedoch nur eine sehr geringe Racemisierung festgestellt, die noch innerhalb des Meßfehlers liegt (F-IV-1). Dieses Ergebnis kommt nicht ganz unerwartet, da HÜCKEL auch bei der Desaminierung von Isobornylamin und Bornylamin mit salpetriger Säure keine Racemisierung feststellte.[31)]

3 1-Hydroxy-apobornylsystem

Bei der Zersetzung des 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazons entsteht immer mehr Camphenilon als Nopinon. Die völlig umgekehrte Basenabhängigkeit sowie die Entstehung ganz neuer Nebenprodukte legen einen anderen Mechanismus des Diazoniumionenzerfalls in diesem System nahe, der noch nicht erklärt werden kann.

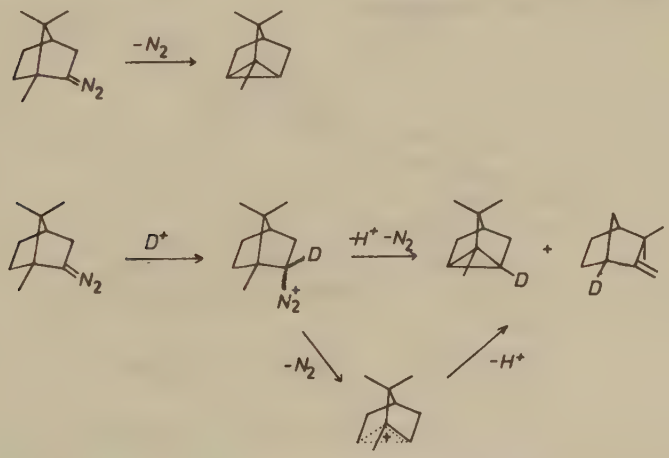
III Reaktionsprodukte aus dem 2-Diazocamphan

Unter definierten Bedingungen wurden nur die Belichtungen des Campher-benzolsulfonylhydrazons durchgeführt. Das Nitrosobornylurethan ließ sich nur unrein einsetzen (Siehe C-VI und F-IV-7), daher ist auch der Basenüberschuß in der Zersetzungslösung nicht definiert.

1 Produkte aus carbenoiden Vorstufen. Tricyclen 12

In aprotischen Lösungsmitteln entsteht bei der Thermolyse des 2-Diazobornans ausschließlich Tricyclen nach einem carbenoiden Mechanismus.[32] (Siehe auch F-V-6) Dagegen ist in protischen Lösungsmitteln auch die Entstehung des Tricyclens aus ionischen Vorstufen wie 42, 43, 45, 46, 48 (jeweils R = CH_3) denkbar. NICKON und WERSTIUK [39] nehmen in ihrer Untersuchung über die BAMFORD-STEVENS-Reaktion [32] mit Norcampher-tosylhydrazon neben carbenoiden auch ionische Vorstufen des Nortricyclens an.

Wird die Photolyse des Campher-benzolsulfonylhydrazons in DMÄ/D_2O/NaOD durchgeführt , so sollte alles über ionische Zwischenstufen entstandene Tricyclen in 2-Stellung deuteriert sein, dagegen dürfte das aus der Carbeneinschiebung hervorgehende Tricyclen kein Deuterium enthalten. Als Kontrollsubstanz kann das gleichzeitig entstehende Camphen dienen, welches nur ionische Vorstufen haben kann und somit quantitativ deuteriert sein sollte:



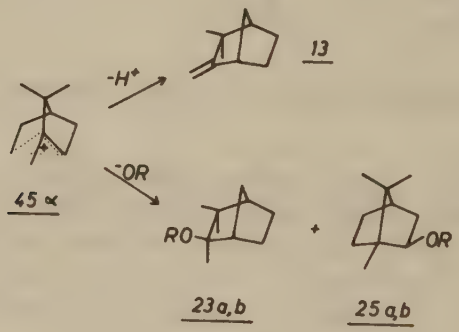
Nach der massenspektrometrischen Analyse waren nur 7,0 % des entstandenen Tricyclens, dagegen aber 89,5 % des Camphens deuteriert (F-IV-5), die Hauptmenge des Tricyclens entsteht also über ein Carben.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen in Einklang mit Untersuchungen von PAPENMEIER [40], der Campherhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd in deuteriumhaltiger Lösung oxydierte. Auch hier war das Camphen überwiegend deuteriert, das Tricyclen jedoch fast deuteriumfrei.

2 Produkte aus ionischen Vorstufen

Substitutionsprodukte finden sich von allen in Schaubild II aufgeführten Kationen, dazu noch Fenchyl- und monocyclische Terpinylderivate. Der Kürze halber sind nichtklassische Zwischenstufen der folgenden Diskussion zugrunde gelegt.

Vom nichtklassischen Bornylkation 45α leiten sich Camphen 13, Camphenhydrat (-methyläther) 25a,b und Isoborneol (-methyläther) 23a,b ab.



23a,b 25a,b

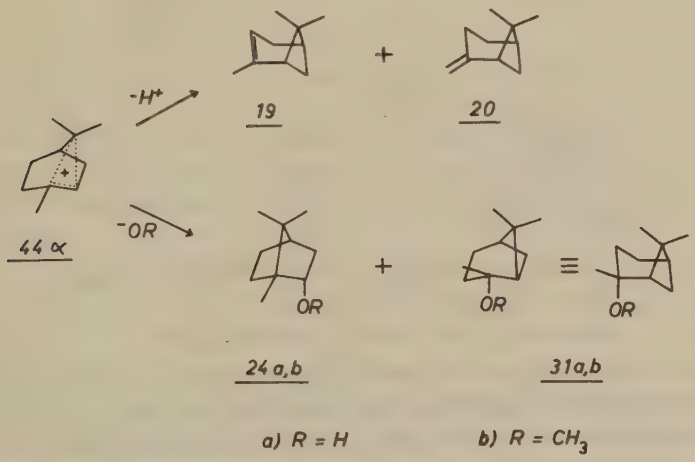
a) R = H b) R = CH_3

Camphen entsteht durch Eliminierung eines Protons. 23a,b und 25a,b sind die aus der Orbitaltheorie des nichtklassischen Kations folgenden Substitutionsprodukte (Siehe A-I). Die Mengenverhältnisse (viel 13, 25a,b, wenig 23a,b, siehe Tabelle V, VI) erklären sich leicht durch den induktiven Effekt der C_1-Methylgruppe, welcher eine asymmetrische Ladungsverteilung im nichtklassischen Kation 45α hervorruft, C_1 weist eine höhere positive Partialladung als C_2 auf.

Bei Solvolysen im Apobornyl- und Bornylsystem entstehen fast ausschließlich exo-Substitutionsprodukte.[10) 41) 42)] Um so auffälliger ist hier das Auftreten von Bornylderivaten, das exo / endo -Substitutionsverhältnis schwankt zwischen

1 : 1 und 2,5 : 1 (Siehe auch [21]). Ein solch kleines Verhältnis wurde bisher noch nie beobachtet, dies deutet auf eine andere Vorstufe der Bornylderivate als 45α hin.

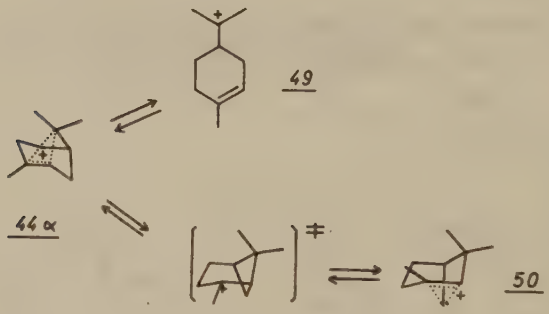
Borneol (-methyläther) 24a,b ist neben cis-Methylnopinol (-methyläther) 31a,b als Substitutionsprodukt des nichtklassischen cis-Pinenylkations 44α zu erwarten :



Als Eliminierungsprodukte treten α- und β-Pinen (19, 20) auf. Hier bewirkt der induktive Effekt der C_1-Methylgruppe eine bevorzugte Bildung der Methylnopinylverbindungen (Tabelle V, VI). Der Unterschied ist jedoch nicht so ausgeprägt wie beim Bornylkation 45α, was man durch den höheren Energieinhalt des Ions 44α erklären kann, denn ein hoher Energieinhalt einer Zwischenstufe bedingt stets eine geringe Selektivität bei der Produktbildung.

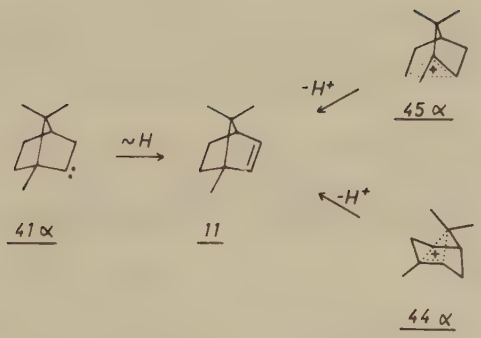
Ein nichtklassisches Pinanylkation wurde schon mehrfach bei Solvolysen von Pinanderivaten postuliert,[43] eine kurze Übersicht findet sich in [35]. All diesen Reaktionen

ist die Entstehung von dem Terpinyl- und Fenchylsystem angehörenden Endprodukten gemeinsam. Die Umlagerungen zu diesen Systemen scheinen also weitere Stabilisierungsmöglichkeiten des cis-Pinenylkations darzustellen; sie lassen sich auf eine geringe Orbitalüberlappungsgüte im 1,7-verbrückten Kation zurückführen.



Die sich vom α-Terpinyl- (49) und trans-Pinenylkation 50 ableitenden Produkte werden auch bei der photolytischen Zersetzung des Campher-benzolsulfonylhydrazons gefunden: α-Terpineol (-methyläther) 30a,b, Terpinolen 17, Limonen 18 bzw. trans-Methylnopinol 32a und α-Fenchol 28a. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die beiden letzten Alkohole nicht sicher identifiziert sind, da die Retentionszeiten ihrer Methyläther nicht verglichen werden konnten. α-Fenchylmethyläther 28b wurde im Chromatogramm nicht gefunden (keine Auftrennung ?), dagegen scheint trans-Methylnopinylmethyläther 32b anwesend zu sein, er konnte jedoch nicht als Vergleichssubstanz dargestellt werden (Siehe F-V-12).

Nicht diskutiert wurde bisher die Entstehung des Bornens 11. Formal kann es sich um ein Carben- wie auch Carboniumionenfolgeprodukt handeln:



Eine Unterscheidung zwischen beiden Reaktionswegen sollte durch einen Deuterierungsversuch möglich sein, jedoch bereitet die präparative Abtrennung von Tricyclen Schwierigkeiten.

Die bei den Belichtungen in DMÄ/H_2O/NaOH entstehende Bornenmenge ist der zugehörigen Tricyclenmenge einigermassen proportional, dagegen besteht kein Zusammenhang mit der Menge der ionischen Produkte (Siehe Tabelle V). Dies spricht für die Entstehung des Bornens aus einer carbenoiden Zwischenstufe in einer Reaktion erster Ordnung. Eine oder zwei ionische Vorstufen sind jedoch nicht ausgeschlossen, zumal die Bornenbildung hier nach einem Reaktionstyp höherer Ordnung verlaufen kann. Dies scheint zumindest bei der Zersetzung des Nitrosobornylurethans der Fall zu sein. Die Reaktion verläuft nur in geringem Maße über ein Carbenoid (nur 4,9 % relativ Tricyclen), dennoch entsteht viel Bornen (2,0 % relativ, Tabelle VI). Da über die Vorstufe des Bornens also keine sichere Aussage gemacht werden kann, wurde die Substanz bei der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt.

Eine Ringöffnung des nichtklassischen Bornylkations 45a wurde nicht beobachtet. Ein Produkt dieser Ringöffnung sollte das Olefin 21 sein, es fand sich jedoch nicht im Reaktionsgemisch.

45α 21

Auch Epiisoborneol 27 wurde unter den Reaktionsprodukten nicht gefunden, eine 3→2 -Hydridwanderung in einer Zwischenstufe tritt also nicht auf.

3 Diskussion der protonenkatalysierten Zersetzung des 2-Diazocamphans

Interessant ist ein Vergleich der verschiedenen Zersetzungen untereinander:

a) In Methylat/Methanol entstehen durchweg mehr Eliminierungsprodukte als in wässriger Lösung.

Dieser Unterschied muß sterische Ursachen haben, denn Methylationen sind gegenüber Hydroxydionen sowohl nucleophiler als auch basischer.[44] Zu vergleichenden Betrachtungen kann man also nur die Gesamtheit der aus den jeweiligen Kationen entstehenden Produkte heranziehen,

b) In Methanol/Methylat bilden sich mehr Folgeprodukte des cis-Pinenylkations als im wässrigen Medium (Tabelle VII).

c) In Methanol/Methylat läuft die Ringöffnung des cis-Pinenylkations zum Terpinylkation in geringerem Maße ab als in wässrigem Medium (Tabelle VII).

Die beiden letzten Punkte gehen aus Tabelle VII hervor, in der die entsprechenden Zahlen der Tabellen V und VI auszugsweise zusammengefaßt sind:

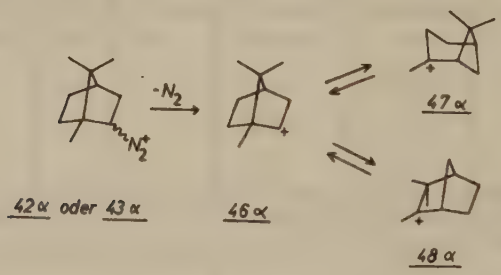
Tabelle VII

Nr.	Produkt	Nitroso-urethan F-IV-7	Belichtg. CH_3OH F-IV-6	Belichtung in DMÄ/H_2O/NaOH Ansatz F-IV-4 -b	-d	-g	
24	Borneol	0,5	0,5	-	0,4	0,1	Folgeprodukte des Pinenylkations (rel. %)
31	cis-Methylnopinol	12,0	5,4	1,4	3,1	2,0	
19	α-Pinen	2,0	1,3	-	0,6	0,8	
20	β-Pinen	1,3	1,0	1,7	0,5	0,2	
	S u m m e	15,8	8,2	3,1	4,6	3,1	
13	Camphen	37,9	54,3	11,3	35,5	20,0	Folgeprodukte des Bornylkations (rel. %)
25	Camphenhydrat	32,0	19,8	16,6	31,4	24,7	
23	Isoborneol	0,7	1,2	-	0,9	0,1	
	S u m m e	70,6	75,3	27,9	67,8	44,8	
30	α-Terpineol	3,4	3,3	2,3	3,2	3,1	Folgeprodukte des α-Terpinylkations (rel. %)
17	Terpinolen	0,2	0,3	0,1	0,5	0,2	
18	Limonen	1,2	0,9	0,5	0,9	0,7	
	S u m m e	4,8	4,5	2,9	4,6	4,0	
Verhältnis Pinenyl / Bornylprodukte		0,22	0,11	0,11	0,07	0,07	
Verhältnis Pinenyl / Terpinylprodukte		3,30	1,82	1,07	1,00	0,78	

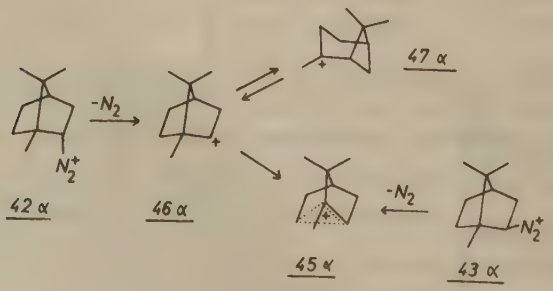
Die relativen Ausbeuten der sich von den einzelnen Kationen ableitenden Produkte wurden addiert, es dürfen nur die Verhältnisse dieser Summen verglichen werden. Die Ergebnisse der Zersetzung des Bornylnitrosourethans sind unter Vorbehalt (unsauberes Ausgangsprodukt !) mit in die Tabelle aufgenommen.

Zur Erklärung der Ergebnisse kann man drei verschiedene Mechanismen heranziehen:

a) Es treten drei klassische, sich ineinander umlagernde Kationen als Zwischenstufen auf: das Pinenylkation 47α, das Bornylkation 46α und das Camphenilylkation 48α.



b) Als Zwischenstufen treten das klassische Pinenylkation 47α und das klassische wie auch nichtklassische Bornylkation auf.



c) Alle auftretenden Zwischenstufen sind nichtklassischer Natur. Unter dieser Annahme wurden die Ergebnisse im vorhergehenden Text diskutiert.

Zu a):

Unter der Annahme rein klassischer Ionen als Zwischenstufen muß das Bornylkation 46α das primäre Zwischenprodukt des Diazoniumionenzerfalls sein, die anderen Teilchen entstehen hieraus durch die reversible WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung. 46α und 47α sollten nur einen kleinen Energieunterschied aufweisen. 46α ist ein sekundäres, nur wenig gespanntes Ion, 47α hat eine tertiäre Struktur, ist dafür aber stärker gespannt. Wie schon in der Zeichnung angedeutet, sollte sowohl aus dem exo- wie endo-Bornyldiazoniumion dasselbe Gleichgewicht der Carboniumionen hervorgehen.

Experimentell werden jedoch bei der sauren Desaminierung von Isobornylamin (exo) nur Camphenhydrat (bis zu 90%) und Camphen als Hauptprodukte gefunden,[31b] α-Terpineol entsteht nur zu 0,8%.[19] Die Umsetzung von Bornylamin mit salpetriger Säure führt zu wesentlich weitergehenden Umlagerungen.[31a),c),21] Hier ist α-Terpineol neben Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol Hauptprodukt, daneben entstehen noch eine Reihe nicht identifizierter Verbindungen in geringerer Menge. HÜCKEL [19] gibt an, daß hierbei ca. 30% der Produkte unter Umlagerung der 1,7 -Bindung entstehen, bei der Desaminierung des α-Fenchylamins (endo) leiten sich fast die Hälfte der Produkte von der entsprechenden Umlagerung ab.

Natürlich kann man unter den sauren Reaktionsbedingungen keinen der Vierringalkohole fassen, welche ja sehr säureempfindlich sind. So wird cis-Methylnopinol durch Säuren zu Bornyl- und Terpinylverbindungen umgelagert, aus trans-Methylnopinol entstehen außerdem noch Fenchylderivate.[43b,e] Die Entstehung dieser Verbindungen kann also als Indizienbeweis für das intermediäre Auftreten eines

Pinenylkations bei der sauren Desaminierung von Bornylamin herangezogen werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Zerfallsmechanismus eines endo-Diazoniumions ein anderer sein muß als der eines exo-Diazoniumions. Nach HÜCKEL sollen entsprechende, nicht ideal sp^2-hybridisierte "endo"- bzw. "exo"-Carboniumionen für diese Unterschiede verantwortlich sein.[19] BERSON [45] erklärt das unterschiedliche Verhalten isomerer Substrate durch einen "Erinnerungseffekt" (memory effect). Das unterschiedliche Verhalten soll hierbei auf kleine Wellentäler im Energiediagramm zurückzuführen sein, diese Wellentäler können in manchen Fällen so tief sein, daß man von nichtklassischen Zwischenstufen sprechen kann.

b) Um den genannten Widersprüchen aus dem Wege zu gehen, kann man annehmen, daß nur aus dem endo-Bornyldiazoniumion das klassische Bornylkation entsteht; hieraus folgt durch Umlagerung dann unter anderem das Pinenylkation. Der Zerfall des exo-Diazoniumions soll fast vollständig auf direktem Wege zu einem Ion führen, welches energieärmer als das klassische Bornylkation ist; es darf zu einer Umlagerung zum Pinenylkation nicht mehr befähigt sein. Es liegt nun nahe, diesem energetisch begünstigtem Ion eine nichtklassische Struktur zuzuschreiben.

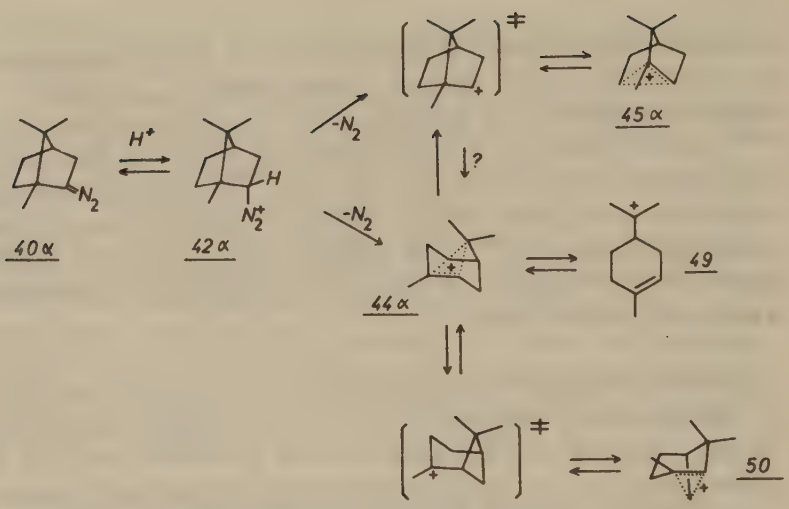
Über den skizzierten, oben als Mechanismus b) bezeichneten Reaktionsweg kann man die bei der Zersetzung des Campher-benzolsulfonylhydrazons entstehenden Produkte mit Ausnahme des kleinen Verhältnisses Isoborneol / Borneol erklären. Das Borneol muß nach vorliegender Interpretation aus dem klassischen Bornylkation hervorgehen. Für dieses Kation wurde jedoch bisher eine fast ausschließliche exo-Substitution gefordert.[41,42] (Zur endo-Spezifität bei Reaktionen der Methylnopinole siehe [46].)

Das gefundene endo / exo -Verhältnis von cis- zu trans-Methylnopinol (ca. 10 : 1, Tabelle V) erscheint auch unter der Annahme eines klassischen Pinenylkations einleuchtend.

Über die sterochemischen Verhältnisse im Pinenylsystem hat man bisher nur unvollkommene Vorstellungen.[47] Das cis / trans -Verhältnis der Epoxydierung von β-Pinen (ca. 4 : 1) [43b] liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie das aufgefundene Substitutionsverhältnis.[43b] Bei der Umsetzung von Nopinon mit Methylmagnesiumbromid entsteht hauptsächlich trans-Methylnopinol.[43b] Es entsteht also immer die Verbindung mit dem sterisch am wenigsten gehinderten Übergangszustand als Hauptprodukt.

c) Die Entstehung von Borneol läßt sich ohne Schwierigkeiten erklären, wenn man ein nichtklassisches Pinenylkation als Vorstufe des Borneols und des cis-Methylnopinols annimmt. Nach den am 1-heterosubstituierten Apocamphylsystem gewonnenen Ergebnisse liegt es nahe, eine anchimere Beteiligung der C_1-C_7-Bindung beim Stickstoffaustritt aus dem Bornyldiazoniumion anzunehmen. Eine solche Nachbargruppenwirkung setzt natürlich die exo-Protonierung des 2-Diazocamphans voraus, ein Beweis kann hierfür nicht direkt geführt werden. Es liegt jedoch kein Grund vor, warum man diese bereits in A-II gefolgerte und im Fall des 1-Amino- und 1-Acetamino-apocamphylsystems bewiesene Protonierungsrichtung nicht auf das Bornylsystem übertragen sollte.

Bisher wurde in der Literatur stets postuliert, daß sich Uebergangszustand und erster Zwischenzustand einer Carboniumionenreaktion nur wenig voneinander unterscheiden (Siehe hierzu [48]). Übertragen auf das vorliegende Problem würde hieraus das Auftreten eines nichtklassischen Pinenylkations als Zwischenstufe folgen. In der neueren Literatur werden allerdings auch Zweifel an der Ähnlichkeit von Übergangs- und erstem Zwischenzustand geäußert.[41]



Auch im Bornylsystem ist ein Zerfall des endo-Diazoniumions 42α ohne eine synchrone anchimere Beteiligung der C_1-C_7-Bindung durchaus wahrscheinlich, da schon im 1-Acetamino-apobornylsystem ein derartiger Zerfall des entsprechenden Diazoniumions 42β anzunehmen ist (Siehe D-II-2, Seite 30). Eine Methylgruppe sollte weniger elektronenschiebend wirken als die Acetaminogruppe und somit die Nachbargruppenwirksamkeit der C_1-C_7-Bindung noch weiter herabsetzen. Allgemein scheint überhaupt erst ein elektronenschiebender Substituent in 1-Stellung eine solche Nachbargruppenbeteiligung zu ermöglichen, denn bei der photolytischen Zersetzung des Norcampher-tosylhydrazons in Methanol / Methylat wurden keine Norpinylverbindungen unter den Reaktionsprodukten gefunden.[50] Der Zerfall des Bornyldiazoniums sollte also auf zwei nebeneinander ablaufenden Reaktionswegen erfolgen.

Die Brauchbarkeit des entwickelten Mechanismus kann man überprüfen, indem man Pinenylkationen auf anderem Wege erzeugt und ihre Stabilisierungsreaktionen untersucht.

HÜCKEL und GELCHSHEIMER [43b] setzten die beiden Methylnopinole mit Thionylchlorid in Dioxan sowie mit Salzsäure um. In beiden Fällen entsteht aus dem trans-Methylnopinol viel α-Fenchylchlorid, viel Limonen, wenig Bornylchlorid und wenig Fenchen. Aus dem cis-Methylnopinol dagegen entsteht viel Bornylchlorid, viel α-Fenchylchlorid, viel α-Pinen und wenig Limonen. Es lagert also bevorzugt die zur OH-Gruppe trans-ständige Brücke um, außerdem entstehen nur endo-Substitutionsprodukte.

Analoge Ergebnisse erhielten ABRAHAM und VILKAS [43c] bei der Umsetzung von Nopinylessigsäure mit p-Toluolsulfonsäure.

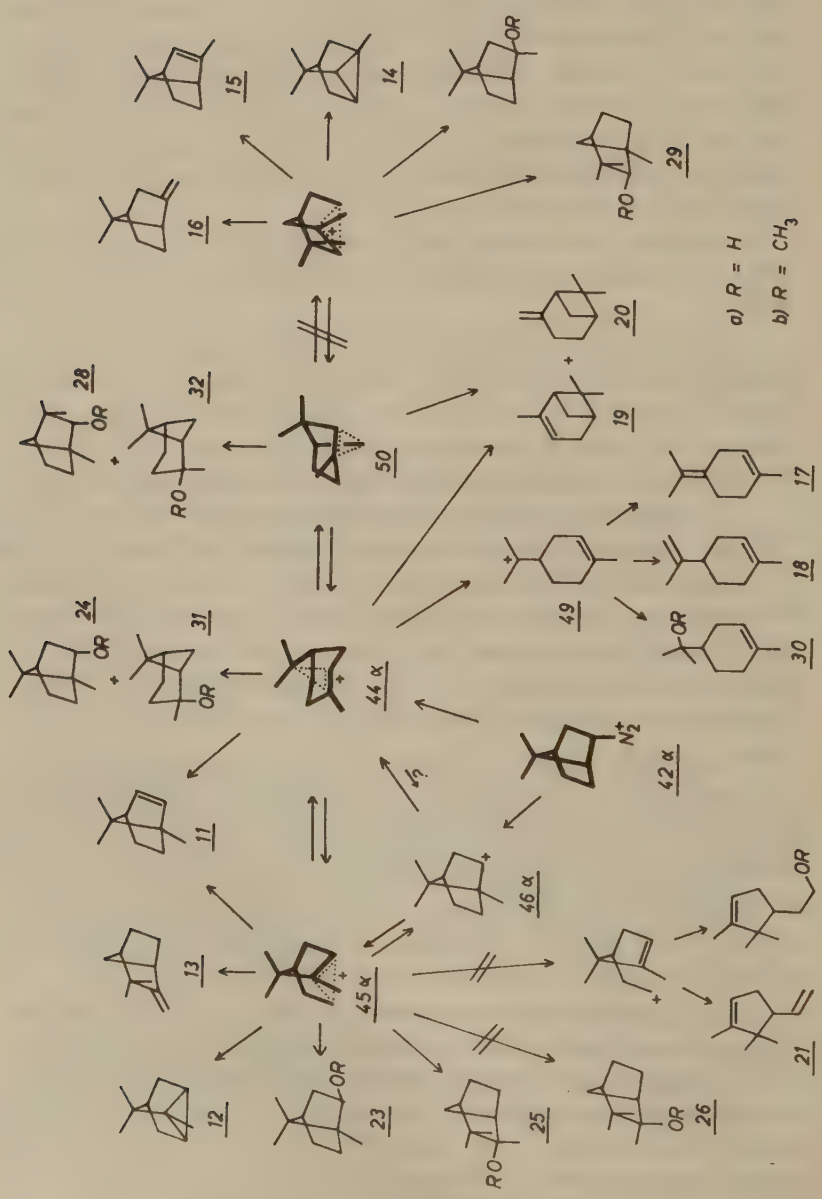
WINSTEIN und FRIEDRICH [43d] solvolysierte das cis-Nopinylbrosylat in Eisessig / Natriumacetat sowie in Aceton / Wasser. Sie erhielten dabei bis zu 25 % des 2-endo-Apoborneols (bzw. dessen Acetat), welches dem Borneol bei der Solvolyse eines Methylnopinylsubstrates entsprechen würde.

Interessant ist in allen skizzierten Fällen das Auftreten von viel endo-Substitutionsprodukten. Das steht im krassen Widerspruch zu allen Solvolyseergebnissen im Bornylsystem und ist nur über nichtklassische cis- bzw. trans-Pinenylkationen befriedigend zu erklären. Nach HÜCKEL [19] entsteht nur bei der Solvolyse des endo-Bornyltosylats eine Spur der Pinene und offenkettiger Produkte.

Von allen drei skizzierten Reaktionsmechanismen für die Zersetzung des Campher-benzolsulfonylhydrazons erscheint Vorschlag c) mit zwei nichtklassischen Kationen als Zwischenstufen, welche aber unabhängig voneinander entstehen können, am wahrscheinlichsten. Damit erfährt die Verwendung dieses Mechanismus bei der Diskussion über die Entstehung der Reaktionsprodukte nachträglich ihre Rechtfertigung.

Zur besseren Übersicht sind nochmals die zu erwartenden und die gefundenen Produkte bei der Zersetzung des 2-endo-Bornyldiazoniumions mit allen möglichen nichtklassischen Zwischenstufen aufgeführt (Schaubild IV). Die Zusammenstellung macht sehr deutlich, auf welch einfache Weise man das komplizierte Spektrum von Reaktionsprodukten mit nur drei verbrückten nichtklassischen Zwischenstufen beschreiben kann.

Schaubild IV



E Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Bei der photolytischen Zersetzung der Tosylhydrazone von 1-Amino-, 1-Acetamino- und 1-Hydroxy-apocampher sowie des Campher-benzolsulfonylhydrazons in alkalischer Lösung werden die entsprechenden Diazoverbindungen gebildet.

In protonenhaltiger Lösung entstehen hieraus über Diazoniumionen durch Stickstoffabspaltung Carboniumionen, deren Stabilisierungsprodukte im Hinblick auf die durchlaufenen Zwischenstufen diskutiert werden.

Aus den 1-heterosubstituierten 2-Diazocamphanen bilden sich die bicyclischen Ketone Nopinon (6,6-Dimethyl-bicyclo [3,1,1]-heptanon-2) und Camphenilon (3,3-Dimethyl-bicyclo [2,2,1]-heptanon-2) als Hauptprodukte. Aus dem 2-Diazocamphan entstehen eine Vielzahl von monocyclischen und bicyclischen Olefinen sowie Substitutionsprodukte.

Das 1-heterosubstituierte Apobornylsystem

Die Reaktion mit der 1-Hydroxyverbindung verläuft unübersichtlich und kann nicht interpretiert werden.

Bei der Zersetzung des 1-Amino-2-diazo-apocamphans entsteht Nopinon als Hauptprodukt; das Verhältnis Nopinon / Camphenilon wird mit zunehmender Basenkonzentration in der Reaktionslösung etwas größer.

Bei der Zersetzung der 1-Acetaminoverbindung ist das Mengenverhältnis Camphenilon / Nopinon in sehr starkem Maße von

der Basenkonzentration in der Zersetzungslösung abhängig. Bei hohen Alkalikonzentrationen überwiegt Nopinon, bei geringeren dagegen Camphenilon. Beide Produkte entstehen in gleicher optischer Reinheit (97%).

Die Ergebnisse beweisen:

Die Diazoverbindungen werden von der exo-Seite her zum endo-Diazoniumion protoniert.

Die Stickstoffabspaltung aus den endo-Diazoniumionen erfolgt unter anchimerer Beteiligung der C_1-C_7- σ -Bindung zum 2-Amino- bzw. 2-Acetamino-2-nopinylkation. Als Nebenreaktion tritt besonders bei der 1-Acetaminoverbindung die Stickstoffabspaltung ohne Nachbargruppenbeteiligung ein, sie führt zu dem 1-Acetamino-apobornylkation, welches zum Camphenilon abreagiert.

Das Bornylsystem

Das 2-Diazocamphan kann unter dem Einfluß von Licht direkt Stickstoff zum 2-Carbenabornan abspalten, welches durch 1,3-Einschiebung zu Tricyclen reagiert.

Durch Protonierung des 2-Diazocamphans sollte bevorzugt das endo-Bornyldiazoniumion entstehen, für dessen Zerfall nichtklassische, verbrückte Carboniumionen als Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht werden.

Durch anchimere Beteiligung der C_1-C_7-Bindung im Übergangszustand bildet sich das 7-verbrückte cis-Pinenylkation. Hieraus entstehen durch Eliminierung α- und β-Pinen, durch

Substitution cis-Methylnopinol (-methyläther) und Borneol (-methyläther); durch Ringöffnung entstehen Terpinylverbindungen. Alle diese Verbindungen machen ca. 9% der Reaktionsprodukte mit ionischer Vorstufe aus.

Das nichtklassische Bornylkation entsteht entweder durch Umlagerung aus dem Pinenylkation oder direkt aus dem Bornyldiazoniumion über einen dem klassischen Bornylkation ähnlichen Übergangszustand. Das verbrückte Ion stabilisiert sich durch Eliminierung bzw. Substitution zu Tricyclen, Camphen, Isoborneol (-methyläther) und Camphenhydrat (-methyläther). Diese Produkte stellen den Hauptanteil der aus ionischen Vorstufen entstehenden Substanzen dar (ca. 90%). Ringöffnung zum monocyclischen Fünfringsystem tritt nicht ein.

Die Bildung von trans-Methylnopinol und α-Fenchol wird über das nichtklassische trans-Pinenylkation als Zwischenstufe erklärt.

Über die Vorstufe des Bornens können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I Apparate und physikalische Messungen

Schmelzpunkte wurden mit einem KOFLER-Mikroheiztisch bestimmt (Fa. C.REICHERT, Wien). Leicht sublimierende Verbindungen wurden im geschlossenen Röhrchen in einem Silikonölbad vermessen Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Elementaranalysen wurden im Hause von Herrn Dr. KLAMBERG durchgeführt.

Infrarot-Spektren (IR) wurden mit einem BECKMAN IR-8-Gerät aufgenommen.

Kernresonanzspektren (NMR) wurden mit einem VARIAN-A-60 Gerät aufgenommen. Vermessen wurden etwa 30-40 %ige Lösungen in CCl_4 mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard.

Massenspektren wurden mit einem ATLAS CH-4 -Spektrometer aufgenommen.

Optische Messungen wurden mit dem PERKIN-ELMER -Polarimeter Typ 141 durchgeführt, es wurde eine 1 dm lange Quarzküvette verwendet.

Belichtungen wurden mit einer wassergekühlten Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ-81, 70 W, Quarzlampengesellschaft Hanau) durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein 10 bzw. 25 ml fassendes Quarzringgefäß, welches über die Lampe geschoben wurde. Die gesamte Anordnung wurde in einem Thermostaten auf 20°C gehalten. Der sich entwickelnde Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt.

Bei präparativen Ansätzen fand ein U-förmiges Gefäß Verwendung, in das die Lampe eintaucht. Die Lösung wird durch einen KPG-Rührer laufend umgewälzt. Auch diese Apparatur ist auf 20°C thermostatisiert, der sich entwickelnde Stickstoff wird in einer Gasbürette aufgefangen.

II Gaschromatographiebedingungen

Trennungen

1. WILKENS Aerograph A-90-P3

   Säule: K-20000 (Kupfersäule mit 20% Polyäthylenglycol auf Chromosorb P), 3m, 10mm Ø.
   Durchfluß: 90-100 ml H_2 je min
   Temperatur: 100°C
   Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

2. WILKENS Aerograph A-90-P3

   Säule: Phenyl-äthanolamin-succinat (PEAS), Aluminiumsäule 2m, 4mm Ø
   Durchfluß: 70 ml H_2 je min
   Temperatur: 80°C
   Detektor: WLD

3. WILKENS Aerograph A-90-P3

   Säule: Carbowax W (15% auf Teflon), Aluminiumsäule 10 mm Ø, 3m
   Durchfluß: 110-120 ml H_2 je min
   Temperatur: 160°C
   Detektor: WLD

Analytik

4. BECKMAN GC-2

   Säule: K-20000 (20% Polyäthylenglykol auf Chromosorb P), 2m, 4 mm Ø

Durchfluß: 80 ml H_2 je min
Temperatur: 100°C
Detektor: WLD

5. PERKIN ELMER F-6

Säule: Golay-Säule 1G-3 (50 m Stahl-Kapillarsäule 0,25 mm Ø, mit Polypropylenglycol belegt)
Gasstrom: 0,95-1,0 ml N_2 je min bei einem Teilungsverhältnis von 1 : 150. Nebenfluß: 140 - 150 ml N_2 je min, Eingangsdruck: 1,5 atü
Temperatur: Je nach Substanzklasse und Trennwirkung zwischen 75° und 110°, die jeweiligen Temperaturen sind im Text angegeben.
Detektor: Flammenionisationsdetektor (F I D)

6. PERKIN ELMER F-6

Säule: Golay-Säule 3G-2 (50 m Kupfer-Kapillarsäule 0,5 mm Ø, mit Squalan belegt)
Gasstrom: 1,5 ml N_2 min bei einem Teilungsverhältnis von 1 : 280. Nebenfluß: 420 ml N_2 je min, Eingangsdruck: 0,4 atü
Temperatur: Zwischen 70° und 90° , die jeweils verwendete Temperatur ist im Text angegeben.
Detektor: FID

7. PERKIN ELMER F-7

Säule: A (15% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb R), Kupfersäule, 2m, 4 mm Ø
Durchfluß: 80 ml H_2 je min
Temperatur: 150°C
Detektor: WLD

8. Quantitative Auswertung

Die Berechnung der Peak-Fläche erfolgt nach der Näherungsformel Halbwertsbreite X Peakhöhe.

Die Absolutausbeuten werden auf Campher als inneren Standard bezogen, die Flächenwerte bedürfen dabei einer Korrektur. Dazu wurde eine Lösung mit einer bekannten Menge Campher, Camphenilon und Nopinon nach F-II-5, 110° analysiert und der Flächenkorrekturfaktor bestimmt.

	Substanzmenge im Gemisch (mMol)	Fläche (mm^2)	Fläche: Absolutmenge (mm^2/mMol)	Faktor
Campher	0,528	1772	3360	1,000
Camphenilon	0,537	1614	3010	1,117
Nopinon	0,468	1392	2975	1,130
		Mittelwert		1,12

Für alle unbekannten Substanzen wird der gleiche Korrekturfaktor verwendet.

Die Absolutausbeute der Zersetzung des Campher-tosylhydrazons wurde bereits von HAEBLER [21] bestimmt.

III Darstellung der Ausgangsprodukte

1 Campher-tosylhydrazon [21,32a)]

Darstellung aus Campher und p-Toluolsulfonsäurehydrazid

Ansatz: 20 g (0,13 Mol) Campher
Ausbeute: 35 g (84 %)
Fp: 170° C

2 Campher-benzolsulfonylhydrazon

Ansatz: 40 g (0,26 Mol) Campher
45 g (0,26 Mol) Benzolsulfonsäurehydrazid
800 ml Äthanol
23 ml konz. HCl

Die Komponenten werden 90 min am Rückfluß gekocht und die Lösung anschließend am Rotavapor auf ca. 150-200 ml eingeengt. In der Siedehitze wird dann soviel Wasser zugegeben, daß eine leichte Trübung auftritt. Beim Abkühlen kristallisiert das Rohprodukt, es wird aus Äthanol/Wasser = 5 : 4 bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert.

Ausbeute: 65 g (82 %) Fp: 124° C

Analyse: $C_{16}H_{22}N_2O_2S$ MG: 304,43

	Berechnet	Gefunden
C	62,72 %	63,00 %
H	7,24 %	7,65 %
N	9,14 %	9,17 %

3 N-Bornyl-N-nitroso-äthylurethan

N-Bornyl-äthylurethan (analog zu [51])

Ansatz: 3,06 g (2,0 mMol) Bornylamin in 12 ml Äther
2,66 g (2,5 mMol) Chlorameisensäureäthylester
1,0 g (2,5 mMol) NaOH in 3 ml H_2O

Zu der gekühlten Bornylaminlösung gibt man den Chlorameisensäureester so langsam hinzu, daß die Temperatur nicht über 5° C ansteigt. Ist ungefähr die Hälfte des Esters zugetropft, gibt man gleichzeitig die NaOH-Lösung hinzu. Nach ca. 15 min läßt man auftauen, trennt die wässrige Phase ab und extrahiert diese nochmals mit Äther. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit wenig K_2CO_3 getrocknet, nach dem Abziehen des Äthers wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute: 2 g kristallines Produkt (45 %)

Kp_{13mm}: 145 - 146° C

Fp: 85° C (Literatur [52]: 89° C)

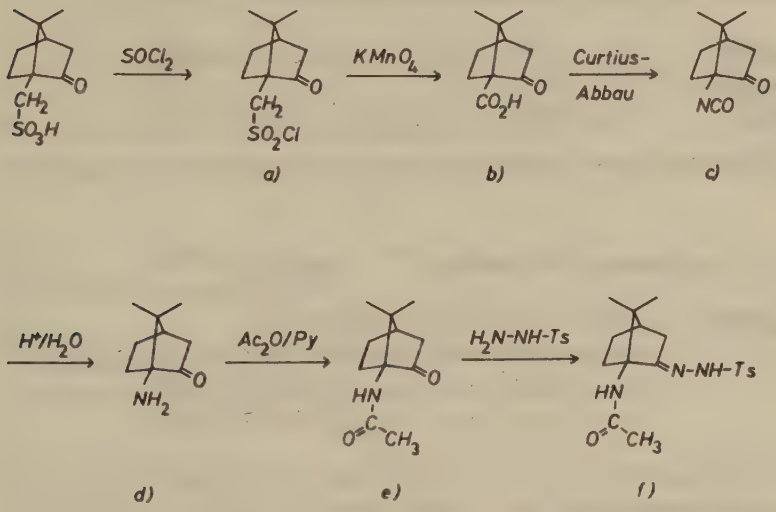
N-Nitroso-N-bornyl-äthylurethan

Ansatz: 2,0 g (8,9 mMol) Urethan in 15 ml abs. Äther
2,0 g geglühtes Natriumacetat
1,2 g (13,4 mMol) N_2O_4 in 5 ml Äther

Die N_2O_4-Lösung wird unter Rühren langsam bei 0° C zu der das Natriumacetat enthaltenden Urethanlösung getropft. Nach ca. 15 min filtriert man vom Natriumacetat ab, die Ätherlösung wird mit kaltem Wasser und anschließend mit kalter $KHCO_3$-Lösung gewaschen, bis die CO_2-Entwicklung aufhört. Die gelbe, ätherische Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen. Es verbleibt eine grünlich-gelbe Flüssigkeit, die direkt zur Desaminierung eingesetzt wird. (Siehe F-IV-7)

4 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazon

Als Ausgangsprodukt dient die Campher-10-sulfonsäure, von der man auf folgendem Weg zum Endprodukt gelangt:



a) Campher-10-sulfonsäurechlorid [53]

Darstellung aus Campher-10-sulfonsäure und Thionylchlorid

Ansatz:	400 g Campher-10-sulfonsäure
Ausbeute:	350 g (81 %)
Fp:	67° C

b) Ketopinsäure (Apocampher-1-carbonsäure) [53c,54]

Darstellung aus Campher-10-sulfonsäurechlorid durch Oxidation mit $KMnO_4$ in wässriger Sodalösung / Benzol.

Ansatz: 150 g Campher-10-sulfonsäurechlorid
Ausbeute: 72 g (65 %)
Fp: ca. 200° C (Literatur: 234° C)

In die weiteren Reaktionen wurde das Rohprodukt eingesetzt.

c) 1-Apocamphyl-isocyanat [55] (analog zu [56])

Ansatz: 40 g (0,22 Mol) Ketopinsäure
24 g (0,24 Mol) Triäthylamin in 440 ml Aceton
30 g (0,27 Mol) $Cl\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5$ in 110 ml Aceton
22 g (0,34 Mol) NaN_3 in 80 ml Wasser

Die Lösung der Ketopinsäure in Aceton wird bei 0° C mit der Triäthylaminlösung und dann mit der Lösung des Chlorameisensäureesters versetzt, wobei die Temperatur nicht steigen darf. Es wird 30 min gerührt. Anschließend tropft man bei 0° C die NaN_3-Lösung langsam zu. Nach 60 min Rühren gießt man auf Eiswasser und schüttelt mit Toluol gut aus.

Die sorgfältig getrockneten Toluolextrakte ($MgSO_4$) tropft man langsam und unter heftigem Rühren in einen 100°-heißen Kolben; das Aceton läßt man während des Zutropfens abdestillieren, bis eine Innentemperatur von 90° C erreicht ist. Die zurückbleibende Toluollösung wird im Vakuum vorsichtig eingedampft, das verbleibende 1-Apocamphylisocyanat wird durch Feststoffdestillation, besser durch Sublimation, gereinigt.

Ausbeute: 29 g (74 %) Fp: 105° C Kp_{15mm}: 134° C

Analyse: $C_{10}H_{13}NO_2$ MG: 179,21

	Berechnet	Gefunden
C	67,02 %	66,79 %
H	7,31 %	7,47 %
N	7,82 %	7,83 %

d) 1-Amino-apocampher [55]

Ansatz: 24 g (0,13 Mol) 1-Apocamphylisocyanat
350 ml 2n H_2SO_4
50 ml Äthanol

Die Komponenten werden 15 - 20 Std am Rückfluß gekocht. Das Äthanol wird zugesetzt, um in den Kühler sublimierendes Isocyanat zu lösen und herunterzuspülen. Anschließend wird mit NaOH stark alkalisch gemacht und der gebildete 1-Amino-apocampher mit Äther extrahiert, die Ätherlösung wird mit $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 40-60°) wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute: 12 g (59 %) Fp: 210-215° C (Lit.: 194° C)

Von dem 1-Amino-apocampher konnte trotz häufigeren Umkristallisierens keine befriedigende Analyse erhalten werden:

Analyse: $C_9H_{15}NO$ MG: 153,22

	Berechnet	Gefunden
C	70,55 %	69,04 %
H	9,87 %	9,83 %
N	9,14 %	9,04 %

e) 1-Acetamino-apocampher

Ansatz: 4,0 g (26 mMol) 1-Aminoapocampher
5,4 g (52 mMol) Acetanhydrid
2,1 g (30 mMol) Pyridin

Die Komponenten werden vereinigt und 6 Std bei 90-100°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Dann gießt man in das fünffache Volumen Wasser. Diese wässrige Lösung wird mit Kochsalz gesättigt und sechsmal ausgeäthert. Nach dem Neutralwaschen der Ätherschicht mit 2n Na_2CO_3 trocknet man über $CaCl_2$ und dampft im Vakuum ein. Das Produkt wird aus Petroläther (60-70) umkristallisiert, der 1-Acetamino-apocampher fällt in großen, sehr harten, glänzenden Kristallen an.

Ausbeute: 2,8 g (55%) Fp: 93°C

Analyse: $C_{11}H_{17}NO_2$ MG: 195,25

	Berechnet	Gefunden
C	67,66 %	67,52 %
H	8,78 %	8,93 %
N	7,17 %	7,11 %

f) 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazon

Ansatz: 1,95 g (10 mMol) 1-Acetamino-apocampher
1,87 g (10 mMol) Tosylhydrazin
25 ml Methanol p.A.
10 Tropfen konz. methanolische HCl-Lösung

Die Komponenten werden im Wasserbad 90 min am Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren läßt man abkühlen, beim Stehen im Kühlschrank fallen große, feste Kristalle aus, durch Umkristallisieren aus Methanol / Wasser wird der Schmelzpunkt nicht mehr verändert.

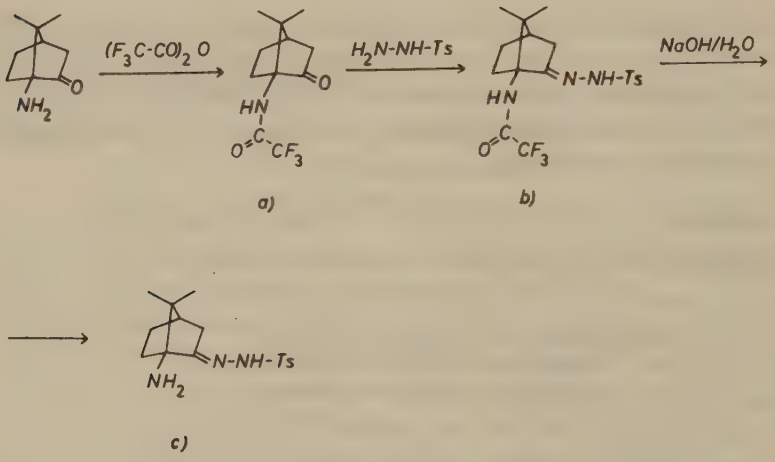
Ausbeute: 2,0 g (55 %) Fp: 214-215°C

Analyse: $C_{18}H_{25}N_3O_3S$ MG: 363,40

	Berechnet	Gefunden
C	59,49 %	59,20 %
H	6,93 %	7,02 %
N	11,56 %	11,58 %

5 1-Amino-apocampher-tosylhydrazon

Der 1-Amino-apocampher reagiert nicht direkt mit Tosylhydrazin. Zur Synthese des Hydrazons wurde daher folgender Umweg eingeschlagen:



a) 1-Trifluoracetamino-apocampher

Ansatz: 6,0 g (39 mMol) 1-Amino-apocampher
12,3 g 80 %iges Trifluoressigsäureanhydrid

Die Komponenten werden vereinigt und bei 40° C auf dem Wasserbad noch 60 min gerührt. Dann verdünnt man mit ca. 50 ml Wasser, läßt abkühlen und extrahiert gut mit Äther. Der Ätherextrakt wird sorgfältig mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ verbleibt ein farbloses Öl, welches im Kühlschrank jedoch nach kurzer Zeit fest wird. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung zur nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 8,3 g (85,5 %)
Fp: 44 - 47°C

b) 1-Trifluoracetamino-apocampher-tosylhydrazon

Ansatz: 7,8 g (31 mMol) 1-Trifluoracetamino-apocampher in wenig abs. Methanol
5,9 g (31 mMol) Tosylhydrazin in wenig abs. Methanol
0,5 ml gesättigte methanolische HCl

Die Komponenten werden 60 min unter Wasserausschluß am Rückfluß gekocht. Anschließend zieht man das Methanol ab; es bleibt ein Öl zurück, welches auch im Kühlschrank nicht kristallin wird. Man löst die ölige Masse in ca. 50 ml Alkohol und ca. 30 ml Wasser, kocht auf und filtriert heiß. Beim langsamen Abkühlen, wobei man zur Beschleunigung der Kristallisation anreibt, fällt das Produkt aus. Gegebenenfalls muß nochmals aufgekocht und mit etwas mehr Wasser versetzt werden.

Ausbeute: 6,6 g (51%) Fp: 139°C

Analyse: $C_{18}H_{22}F_3N_3O_3S$ MG: 417,47

	Berechnet	Gefunden
C	51,79 %	51,65 %
H	5,31 %	5,29 %
N	10,07 %	10,09 %

c) 1-Amino-apocampher-tosylhydrazon

Ansatz: 6,6 g (15,8 mMol) 1-Trifluoracetamino-apocampher-tosylhydrazon

70 ml 1n NaOH

Die klare Lösung des Tosylhydrazons in der Natronlauge wird 8 Std bei 40°C gerührt. Dann neutralisiert man mit Eisessig bis zur gerade beginnenden Trübung der Lösung (nicht mehr Eisessig zugeben!). Die Suspension wird dreimal mit Essigester und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden ohne vorheriges Trocknen eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol / Wasser = 1 : 2 umkristallisiert. Das Tosylhydrazon kann auch aus Essigester umkristallisiert werden, hierbei treten allerdings größere Verluste ein.

Ausbeute: 4,0 g (74,5 %) Fp: 158-160°C

Analyse: Das Produkt kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser:

$C_{16}H_{23}N_3O_2S \times H_2O$ MG: 339,38

	Berechnet	Gefunden
C	56,62 %	56,65 %
H	7,43 %	7,41 %
N	12,38 %	12,31 %

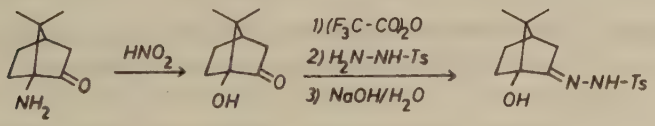
Durch langes Trocknen über P_2O_5 im Vakuum erhält man auch ein wasserfreies Produkt:

$C_{16}H_{23}N_3O_2S$ MG: 321,45

	Berechnet	Gefunden
C	59,78 %	59,77 %
H	7,21 %	7,12 %
N	13,07 %	12,69 %

6 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazon

Die Verbindung wurde aus dem 1-Hydroxy-apocampher auf folgendem Wege dargestellt:



a) b)

Bei der direkten Reaktion des 1-Hydroxy-apocamphers mit Tosylhydrazin entstehen stets viele Nebenprodukte. Daher wurde auch hier der Umweg über den Trifluoressigester gewählt, die einzelnen Zwischenprodukte wurden jedoch nicht isoliert.

a) 1-Hydroxy-apocampher [55)]

Ansatz: 2,0 g (13,1 mMol) 1-Amino-apocampher in 16 ml 2n H_2SO_4

1,45 g (21,0 mMol) $NaNO_2$ in 35 ml H_2O

Man legt die schwefelsaure 1-Amino-apocampher-lösung vor und tropft unter heftigem Rühren langsam die $NaNO_2$-Lösung zu. Nach ca. 50 min ist die Reaktion beendet, es hat sich etwa 290 ml Stickstoff entwickelt (Theorie: 294 ml N_2). Nun wird die saure Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Äther gut ausgeschüttelt. Nach dem Neutralwaschen mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung wird mit $MgSO_4$ getrocknet und vorsichtig eingeengt. Aus dem öligen, gelben Reaktionsprodukt isoliert man den 1-Hydroxy-apocampher durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Fa. E. MERCK, Korngröße unter 0,08mm), als Lösungsmittel diente ein Gemisch Äther / Petroläther (<40°) = 3:2. Das gewünschte Produkt wird vor der ersten gelben Zone eluiert, zur weiteren Reinigung wird sublimiert (Normaldruck, 80-90° C Badtemperatur).

Ausbeute: 420 mg (20,5 %) Fp: 153° (Lit.: 153°)

Analyse: Wegen der leichten Sublimierbarkeit konnten keine befriedigenden Analysen erhalten werden.

$C_9H_{14}O$ MG: 156,21

	Berechnet	Gefunden
C	70,10 %	68,39 %
H	9,15 %	8,52 %
N	-	0,00 %

b) 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazon

Ansatz: 940 mg (6 mMol) 1-Hydroxy-apocampher
2,64 g (12 mMol) Trifluoessigsäureanhydrid 80 %ig
1,12 g (6 mMol) Tosylhydrazin in wenig abs. Methanol
15 Tropfen Trifluoressigsäure
100 ml 1n NaOH

1-Hydroxy-apocampher und Trifluoressigsäureanhydrid werden zusammengegeben und bei Zimmertemperatur stehen gelassen (10 Std). Den Überschuß an Trifluoressigsäureanhydrid zieht man möglichst weitgehend im Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit ca. 1ml abs. Methanol und läßt weitere 2 Std stehen.

Zu dieser Mischung gibt man die Lösung des Tosylhydrazins und die Trifluoressigsäure. Dann wird 3 - 4 Std am Rückfluß gekocht und anschließend im Vakuum eingedampft.

Den öligen Rückstand versetzt man mit 100 ml 1n NaOH und rührt 7 Std bei 40°C. Anschließend säuert man mit Eisessig an, bis die Lösung gerade eben trüb wird, diese Suspension wird viermal ausgeäthert. Man wäscht die vereinigten Ätherextrakte dreimal mit 2n H_2SO_4, entsäuert mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und trocknet über $MgSO_4$. Beim Einengen bleibt eine farblose Schmiere zurück, die zur Entfernung der letzten Reste Wasser im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet wird.

Nun versetzt man mit ca. 60 ml Petroläther (60-70) und fügt in der Siedehitze unter Rühren sehr vorsichtig solange Äther hinzu, bis die Schmiere vollständig gelöst ist. (Das Auflösen geht nur sehr langsam vor sich und kann bis zu 60 min dauern. Es darf also nur in großen Zeitabständen jeweils ein wenig Äther zugesetzt werden). Beim Abkühlen und Stehen über Nacht fallen Kristalle aus, die leicht zusammenklumpen. Man isoliert sie daher durch Dekantieren, wobei man mit Petroläther nachwäscht, anschließend trocknet man im Vakuumexsikkator.

Ausbeute: 950 mg (49 %) Fp: 122-124° C

Analyse: $C_{16}H_{22}N_2O_3S$ MG: 322,35

	Berechnet	Gefunden
C	59,61 %	59,34 %
H	6,88 %	6,94 %
N	8,69 %	8,68 %

Läßt man die Mutterlauge bei Zimmertemperatur langsam eindampfen, so kann man beim Abkühlen eine weitere, kleine Fraktion isolieren. Die Kristalle schmelzen unscharf zwischen 128° und 140° C, nach der Elementaranalyse kommt dieser zweiten Fraktion die gleiche Summenformel wie der ersten zu. Es erscheint möglich, daß bei der Reaktion ein cis-trans -Isomerenpaar der Tosylhydrazone gebildet wird.

IV Ausführung der Zersetzungen

1 Photolyse des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons

Ansatz: 182 mg (0,5 mMol) 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazon
25 ml Natronlauge verschiedener Konzentration (siehe a) - h), S. 71):

a) 0,016 n NaOH
b) 0,02 n NaOH
c) 0,03 n NaOH
d) 0,07 n NaOH
e) 0,1 n NaOH
f) 0,2 n NaOH
g) 0,03 n NaOH
h) 0,1 n NaOH

Die Lösungen wurden aus einer Stammlösung 0,5 n NaOH durch Verdünnen hergestellt.

Die Proben g) und h) wurden vor der Belichtung 60 min lang stehen gelassen, siehe C-IV.

In allen Fällen löst sich das Tosylhydrazon gut in der Natronlauge. Die Lösung wird bis zum Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 15 min) belichtet, es entwickelt sich nahezu das theoretische N_2-Volumen, die Lösung ist nach der Belichtung leicht getrübt.

Zur Aufarbeitung wird mit ca. 50 ml Wasser verdünnt, mit 2 n H_2SO_4 leicht angesäuert und 20-30 min gerührt. Anschließend wird mit Pentan ausgeschüttelt, die Pentanextrakte mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Dann destilliert man das Pentan weitgehend über eine gute Kolonne ab und analysiert den Rückstand gaschromatographisch nach F-II-5 bzw. F-II-7. Die Ergebnisse finden sich in C-II, Tabelle I.

Zur Bestimmung der Absolutausbeuten wurde unmittelbar nach der Belichtung eine bekannte Menge Campher in Form einer Lösung in Pentan zugegeben, zur Auswertung siehe F-II-8.

Präparativer Ansatz:

2,5 g (7 mMol) 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazon
350 ml 0,03 n NaOH

Das Hydrazon wird in der Natronlauge gelöst und in zwei Ansätzen nacheinander belichtet. Man arbeitet wie oben auf und trennt das entstandene Nopinon und Camphenilon nach F-II-3 ab.

Produkt	Retentionszeit (min)
Camphenilon	28
Nopinon	43

Das abgetrennte Camphenilon wird durch Sublimation gereinigt.

Ausbeute: 150 mg

Das abgetrennte Nopinon wurde nicht weiter gereinigt.

Ausbeute: 60 mg

Nach der gaschromatographischen Analyse (F-II-4) enthielt das abgetrennte Nopinon noch 4,5 % Camphenilon.

Bestimmung der optischen Reinheit

Camphenilon:

Es wurde eine Lösung in Äthanol vermessen, c = 8,16 g / 100 ml (durch Einwiegen hergestellt):

$$\alpha^{20}_{546} = 6{,}718^\circ \qquad \alpha^{20}_{589} = 5{,}527^\circ$$

$$[\alpha]^{20}_{546} = 82{,}33^\circ \qquad [\alpha]^{20}_{589} = 67{,}98^\circ$$

Literaturwerte:[57)]

$[\alpha]_{546}^{20} = 85{,}0^{\circ}$ $[\alpha]_{589}^{20} = 70{,}4^{\circ}$

Optische Reinheit:

96,8 % 96,6 %

Mittelwert: Das abgetrennte Camphenilon ist zu 96,7 % optisch rein.

Nopinon:

Es wurde eine Lösung in Methanol vermessen, c = 6,00 g / 100 ml (gaschromatographisch über Vergleichsprobe bestimmt)

$\alpha_{546}^{20} = -2{,}972^{\circ}$ $\alpha_{589}^{20} = -2{,}266^{\circ}$

$[\alpha]_{546}^{20} = -49{,}5^{\circ}$ $[\alpha]_{589}^{20} = -37{,}9^{\circ}$

Literaturwerte:[58)]

$[\alpha]_{546}^{20}$ fehlt $[\alpha]_{589}^{20} = 38{,}3^{\circ}$

Optische Reinheit:

--- 98,5 %

Das abgetrennte Nopinon ist zu 98,5 % optisch rein. Eine Korrektur für die geringfügige Verunreinigung an Camphenilon kann nicht vorgenommen werden, da die spezifische Drehung des Camphenilons in Methanol noch nicht vermessen wurde.

2 Photolyse des 1-Amino-apocampher-tosylhydrazons

Ansatz: 170 mg (0,5 mMol) 1-Amino-apocampher-tosylhydrazon
25 ml Natronlauge verschiedener Konzentration:

a) 0,016 n NaOH
b) 0,02 n NaOH
c) 0,03 n NaOH
d) 0,1 n NaOH
e) 0,2 n NaOH

Die Lösungen wurden aus einer Stammlösung (0,5 n NaOH) durch Verdünnen hergestellt. In allen Fällen löst sich das Tosylhydrazon gut in der Natronlauge. Man belichtet bis zum Ende der Stickstoffentwicklung, ca. 15 min lang. Es entwickelt sich nahezu die theoretische Menge Stickstoff, nach der Belichtung ist die Lösung leicht getrübt.

Es wird wie bei der Zersetzung des 1-Acetamino-apocampher-tosylhydrazons aufgearbeitet. Zur Bestimmung der Absolutausbeuten wurde unmittelbar nach der Belichtung eine bekannte Menge Campher als Lösung in Pentan zugegeben. Zur quantitativen Auswertung siehe F-II-8.

3 Photolyse des 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazons

Ansatz: 16 mg (0,05 mMol) 1-Hydroxy-apocampher-tosylhydrazon
25 ml Natronlauge verschiedener Konzentration:

a) 0,02 n NaOH
b) 0,05 n NaOH
c) 0,1 n NaOH
d) 0,2 n NaOH
e) 0,5 n NaOH
f) 2,0 n NaOH

Die Lösungen wurden aus einer Stammlösung 0,5 n NaOH durch Verdünnen hergestellt. Die 2,0 n NaOH wurde durch Einwiegen der berechneten Menge hergestellt, der Gehalt wurde titrimetrisch kontrolliert.

Die Belichtung verlief wie die des 1-Acetamino- und 1-Amino-apocampher-tosylhydrazons und wurde analog aufgearbeitet.

4 Photolyse des Campher-benzolsulfonylhydrazons in DMÄ/H_2O/NaOH

Ansatz: 912 mg (3,0 mMol) Hydrazon
100 mg (4,35 mMol) Natrium
20 ml Lösungsmittel, Zusammensetzung:

	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)	h)
DMÄ (ml)	15,0	14,0	13,5	13,25	13,0	12,5	12,0	10,0
H_2O (ml)	5,0	6,0	6,5	6,75	7,0	7,5	8,0	10,0

Das Natrium wird in der Mischung von DMÄ und Wasser aufgelöst, alle Lösungen sahen homogen aus. Am Ende der Belichtung trat bei c) und d) eine Phasentrennung auf, bei e), f) und g) war dies schon während der Belichtung zu beobachten.

Es wird bis zum Ende der N_2-Entwicklung belichtet (ca. 4 Std). Es entwickelte sich nahezu das theoretische Stickstoffvolumen. Die Reaktionslösung wird mit 100 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 3 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen. Die qualitative Analyse findet sich in Tabelle IV (C-V), die quantitative in Tabelle V (C-V). Ein präparativer Ansatz erfolgte nach F-IV-4 c, nach F-II-1 konnten Tricyclen und Camphen gaschromatographisch abgetrennt werden:

Produkt	Retentionszeit (min)
Benzol	11,2
Tricyclen	16,8
Camphen	22,8

5 Photolyse von Campher-benzolsulfonylhydrazon in DMÄ/D_2O/NaOD

Ansatz:
780 mg (34,0 mMol) Natrium
9 g (29,6 mMol) Campher-benzolsulfonylhydrazon
45 ml D_2O
126 ml Dimethoxyäthan, über Natrium getrocknet

Es wurde in der Umwälzapparatur belichtet und wie bei F-IV-4 aufgearbeitet. Bei der Reaktion entstanden Tricyclen und

Camphen im Verhältnis 1 : 0,254. Beim Abtrennen nach F-II-1 verblieben:

500 mg (3,68 mMol) Tricyclen (12,4 %)
150 mg (1,10 mMol) Camphen (3,7 %)

Die massenspektrometrische Analyse ergab folgende Deuterierungsgrade (bezogen auf Monodeuterierung $-d_1$):

Tricyclen: 7,0 %
Camphen: 89,5 %

Unter der Annahme, daß die unvollständige Deuterierung des Camphens auf die Anwesenheit von Protonen in der Lösung zurückzuführen ist, extrapoliert man für Tricyclen einen Deuterierungsgrad von 7,7 %.

6 Photolyse des Campher-benzolsulfonylhydrazons in Methanol/Natriummethylat

Ansatz: 10 ml Methanol, trocken, p.A.
150 mg (6,5 mMol) Natrium
304 mg (1,0 mMol) Campher-benzolsulfonylhydrazon

Es wird belichtet und aufgearbeitet wie unter F-IV-4 beschrieben. Die Produktanalyse findet sich in den Tabellen IV und VI (C-V).

7 Desaminierung des N-Nitroso-N-bornyl-äthylurethans in Methanol / Natriummethylat

Ansatz: 1,7 g (6,7 mMol ?) Nitrosourethan (Rohprodukt, siehe F-III-3) in 20 ml CH_3OH
0,6 g (26 mMol) Natrium in 40 ml CH_3OH gelöst

Die Lösung des Nitrosourethans wird zu der Methylatlösung gegeben, es beginnt sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung, die nach ca. 40 min beendet ist; man erhält 24 ml Stickstoff (15 %, bezogen auf reines Ausgangsprodukt). Die Lösung wird in das drei- bis vierfache Volumen Wasser gegeben und diese Lösung dreimal mit Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden noch einmal mit Wasser gewaschen, anschließend wird vorsichtig eingeengt und gaschromatographisch nach F-II-5, 100° und F-II-6, 85° analysiert, die Ergebnisse finden sich in den Tabellen IV und VI.

V Darstellung von Vergleichssubstanzen

1 Nopinon [59]

Darstellung aus β-Pinen durch Ozonspaltung

Ansatz:	40 g (0,3 Mol) β-Pinen
Ausbeute:	25,4 g Nopinon (61 %)
Kp_{13mm}:	83,5 - 86°C
n_D^{20}:	1,4780

2 Camphenilon

Darstellung aus Camphen durch Ozonspaltung (analog zur Nopinondarstellung)

Ansatz:	35 g techn. Camphen (ca. 30% Tricyclen enthaltend, gaschromatographisch, F-II-4)
Ausbeute:	15 g Camphenilon
Kp_{13mm}:	74 - 77°C

3 Belichtung von Nopinon und Camphenilon

Um eventuell bei den Reaktionen entstehende sekundäre Photolyseprodukte von Nopinon und Camphenilon zu identifizieren, wurden beide Ketone getrennt in 0,1 n NaOH suspendiert und 30 min lang belichtet.

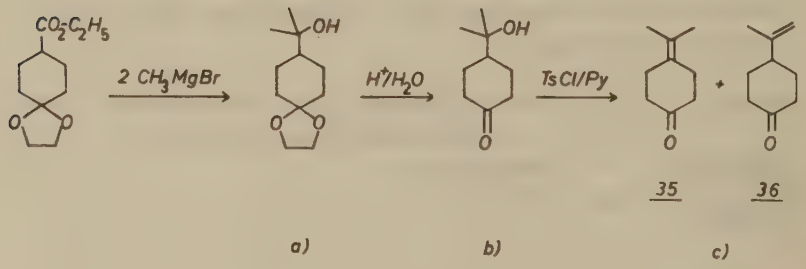
Camphenilon zersetzt sich nicht merklich.

Nopinon zerfällt in der Hauptsache zu der mit A bezeichneten Verbindung, andere Zerfallsprodukte treten nur in geringer Menge auf.

Die Analyse erfolgte nach den Bedingungen unter F-II-5, 110° C.

4 Gemisch von 4-Isopropenyl-cyclohexanon 36 und 4-Isopropyliden-cyclohexanon 35

Ein Gemisch der beiden Substanzen wurde auf folgendem Wege erhalten:



35 36

a) b) c)

a) 4-(α-Hydroxyisopropyl)-cyclohexanon-äthylenketal

Ansatz: 0,25 Mol Methylmagnesiumbromid in 70 ml Äther
20 g (95 mMol) 4-Carbäthoxy-cyclohexanon-äthylenketal in 50 ml Äther

Die Lösung des 4-Carbäthoxy-cyclohexanon-äthylenketals wird soschnell zu der Grignard-Lösung getropft, daß der Äther am Sieden bleibt. Anschließend kocht man noch 2,5 Std. Dann wird vorsichtig mit 20 ml Eiswasser zersetzt und das ausgefällte MgO mit gesättigter NH_4Cl-Lösung aufgelöst. Man trennt die wässrige Phase ab und extrahiert sie einen Tag lang kontinuierlich mit Äther. Man trocknet mit $MgSO_4$ und isoliert das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation.

Ausbeute: 16 g (84 %)

$Kp_{1\,mm}$: 107° C

n_D^{20}: 1,4800

Analyse: $C_{11}H_{20}O_3$ MG: 200,27

	Berechnet	Gefunden
C	65,97 %	65,52 %
H	10,07 %	9,87 %

b) 4-(α-Hydroxyisopropyl)-cyclohexanon

Ansatz: 15 g (75 mMol) Ketal in 34 ml Aceton
30 ml H_2SO_4 (35 %)

Die Komponenten werden vereinigt und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt, anschließend wird mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Man zieht die größte Menge des Acetons im Vakuum ab und extrahiert die wässrige Lösung 20 Std kontinuierlich mit Äther. Der Ätherauszug wird mit $MgSO_4$ ge-

trocknet und eingedampft, man erhält das freie Keton, das nicht weiter gereinigt wurde.

Ausbeute: 10 g (86 %)

c) 4-Isopropenyl-cyclohexanon, 4-Isopropyliden-cyclohexanon (analog zu [60])

Ansatz: 2,5 g (16 mMol) 4-(α-Hydroxyisopropyl)-cyclohexanon
3,2 g (16 mMol) Tosylchlorid
20 ml trockenes Pyridin, über BaO destilliert

Die Komponenten werden vereinigt und 8 Std am Rückfluß gekocht. Dann gießt man in Wasser und äthert gut aus. Die Extrakte werden viermal mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Beim Fraktionieren im Vakuum geht der größte Teil bei 80°C (6 torr) über. Das Gaschromatogramm (F-II-5, 110°) zeigt zwei Hauptprodukte in annähernd gleichen Mengen. Die entsprechenden Peaks finden sich jedoch nicht in den Chromatogrammen der Zersetzungen von 1-heterosubstituierten Apocampher-tosylhydrazonen. Die Retentionszeiten der Produkte im dargestellten Gemisch sind 22,2 min bzw. 30,4 min (F-II-5, 110°).

Zur Untersuchung, ob eine Isomerisierung zu 4-Isopropyl-Δ^2-cyclohexenon erfolgt ist (siehe hierzu [61]), wurde das NMR-Spektrum des dargestellten Gemisches aufgenommen. Es erscheinen olefinische Protonen bei δ = 5,25 ppm; hiernach und aus dem Fehlen einer Absorption bei δ = 0-1,1 ppm kann man die erwähnte Isomerisierung ausschließen.

5 Bornen

Bornen wurde durch pyrolytische Zersetzung des Bornyl-S-methylxanthogenates dargestellt.

a) Bornyl-S-methylxanthogenat
(Darstellung analog zu Menthyl-S-methyl-xanthogenat [62])

Ansatz:
10,0 g (65 mMol) Borneol
1,6 g (70 mMol) Natrium
20 ml trockenes Toluol
30 ml trockener Äther
9,0 g (0,12 mMol) CS_2
9,0 g (64 mMol) CH_3J

Borneol und Natrium werden über Nacht in Toluol als Lösungsmittel unter gutem Rühren am Rückfluß gekocht. Das Natrium löst sich auf, die Lösung färbt sich rotbraun. Unter Kühlung mit Eiswasser gibt man den Äther, danach den Schwefelkohlenstoff hinzu. Ist die auftretende Reaktion abgeklungen, wird das Methyljodid zugesetzt und eine Stunde am Rückfluß gekocht; es scheidet sich NaJ aus, die Lösung ist gelb gefärbt. Man kühlt ab und filtriert, das Filtrat wird bei 40° im Vakuum eingeengt. Anschließend nimmt man in 20 ml Äthanol auf und fügt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu (ca. 1 - 2 ml). Beim Abkühlen kristallisiert der Bornylxanthogensäureester in schwach gelben Nadeln aus. Er wird direkt ohne weitere Reinigung zur Thermolyse eingesetzt.

Ausbeute: 8,3 g (56 %)

Fp: 53° C

b) Pyrolyse des Xanthogensäureesters [63]

In einer Destillationsapparatur mit gut gekühlter Vorlage wird das Bornyl-S-methyl-xathogenat bei 250 - 300° pyrolysiert. Die überdestillierenden Produkte sieden bei 150 - 160°. Nach ca. 15 min ist die Zersetzung beendet. Die Vorlage mit den aufgefangenen Produkten wird langsam erwärmt (starke CH_3SH-Entwicklung!). Die Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt und mit wenig Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wäscht man viermal mit verdünnter NaOH-Lösung, dann mit Wasser. Da das entstandene Bornen mit dem Äther destilliert, wurden nach F-II-1, 70° insgesamt 600 mg abgetrennt.

Fp: 112,5° C (geschlossenes Rohr)

6 Tricyclen

Tricyclen wurde sowohl durch Oxydation von Campherhydrazon mit HgO [64] als auch durch BAMFORD-STEVENS-Reaktion aus dem Campher-benzolsulfonylhydrazon [32] dargestellt. Reines Tricyclen wurde durch gaschromatographische Abtrennung nach F-II-1 erhalten.

7 Fenchene (Isomerengemisch)

Ein Isomerengemisch von Fenchenen wurde durch Oxydation von Fenchonhydrazon [21,35,65] mit HgO dargestellt.[21,35] Analog zur Oxydation von Campherhydrazon dürften dabei folgende drei Fenchene entstanden sein:[35]

Cyclofenchen

γ-Fenchen

α-Fenchen

Die Fenchene wurden nicht näher identifiziert, da sich nur einer der drei Kohlenwasserstoffe (α-Fenchen ?) in Spuren ($< 0{,}01$ %) bei der Photolyse von Campher-benzolsulfonylhydrazon fand.

8 Terpinolen [66]

An α-Pinen wurde in Gegenwart von konz. H_2SO_4 Methanol addiert, es entsteht α-Terpinylmethyläther, der bei der Eliminierung mit Ameisensäure in Terpinolen übergeht.[66]

a) α-Terpinylmethyläther

Ansatz: 100 ml α-Pinen
150 ml Methanol, trocken
12 ml konz. H_2SO_4

Ausbeute: 15 g α-Terpinylmethyläther

$Kp_{15\,mm}$: 95 - 103° C

b) Terpinolen

Ansatz: 10 g α-Terpinylmethyläther
10 ml konz. Ameisensäure

Ausbeute: 4 g Terpinolen

$Kp_{14\,mm}$: 75-77° C

n_D^{20}: 1,4773

Das Produkt enthält noch geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe (Limonen). Reines Terpinolen wurde gaschromatographisch nach F-II-1 abgetrennt und durch das NMR-Spektrum im Vergleich zu authentischem Limonen identifiziert.[35)]

9 α-Fenchol [67)]

Darstellung durch Reduktion von Fenchon mit $LiAlH_4$.

Ansatz: 10 g (66 mMol) Fenchon
Ausbeute: 6 g (60 %) α-Fenchol
$Kp_{14\,mm}$: 83-83,5° C Fp: 47° C

10 α-Fenchylmethyläther

Ansatz: 1,54 g (10 mMol) α-Fenchol in 10 ml Pentan
1,5 g 50 %ige $NaNH_2$-Suspension in Benzol
1,42 g (10 mMol) Methyljodid

Die Lösung des α-Fenchols in Pentan wird mit der $NaNH_2$-Suspension 3 Std unter Stickstoff am Rückfluß gekocht. Dann wird das Methyljodid hinzugegeben und weitere 2 Std gekocht. Nun wird mit Wasser verdünnt, die Pentanschicht abgetrennt, mit verdünnter H_2SO_4 und Wasser gewaschen und gaschromatographisch untersucht. Nach HAEBLER [21] läßt sich α-Fenchol nicht verätherm,er erhielt nur Fenchon. Auch hier wurde Fenchon gefunden (ca. 30 %), jedoch hatte sich der größte Teil des Fenchols zum Äther umgesetzt. Im IR-Spektrum sieht man eine C=O -Bande bei 1740 cm^{-1} und eine Ätherdoppelbande bei 1100 und 1120 cm^{-1}.

11 cis-Methylnopinol (Pinenhydrat) [43b,68]

Darstellung aus β-Pinenepoxyd durch Reduktion mit $LiAlH_4$. Die Epoxydierung [68] gelingt mit p-Nitro-perbenzoesäure (Darstellung nach VILKAS [69]).

a) β-Pinenepoxyd [35,69]

Ansatz: 15,5 g (0,11 Mol) β-Pinen
26,0 g (0,14 Mol) p-Nitro-perbenzoesäure

Ausbeute: 2,0 g (9,4 %) β-Pinenepoxyd

$Kp_{13\,mm}$: 74-78° C

b) cis-Methylnopinol [21,43b,68]

Ansatz: 2,0 g (15,0 mMol) β-Pinenoxyd
150 mg (3,9 mMol) $LiAlH_4$

Ausbeute: 1,6 g Rohprodukt (wird im Kühlschrank fest)

Beim Versuch der gaschromatographischen Trennung nach F-II-1 zersetzt sich der Alkohol, dagegen konnten geringe Mengen nach F-II-2 rein erhalten werden. Nach der Sublimation (lange Nadeln)schmolz das cis-Methylnopinol bei 73° C. (Literatur: 77-79° C, trans-Methylnopinol Fp: 59° C)

12 cis-Methylnopinylmethyläther (analog zu [43b])

Ansatz: 1,2 g cis-Methylnopinol (Rohprodukt, ca. 80 % ig; enthält nach [43b] ca. 20 % trans-Methylnopinol)
0,3 g Kalium
1,5 g Methyljodid

Das cis-Methylnopinol wird in wenig Benzol unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 3 Std lang mit Kalium gekocht. Anschließend wird das Methyljodid zugesetzt und über Nacht gekocht. Das Reaktionsprodukt wird vorsichtig hydrolisiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen.

Im Gaschromatogramm F-II-5, 100° sieht man, daß sich ca. 85 % des cis-Methylnopinols umgesetzt haben, während das trans-Methylnopinol nicht verätherт wurde, was aus sterischen Gründen auch verständlich ist.

Nach F-II-1, 130° konnten ca. 100 mg des Äthers abgetrennt werden, das IR-Spektrum in CS_2 unterscheidet sich

nur geringfügig von dem in der Literatur [43b] angegebenen Spektrum des trans-Methylnopinyläthers.

13 Epi-isoborneol (analog zur Darstellung von exo-Norborneol nach [70])

Ansatz:
200 mg (1,5 mMol) Bornen (gaschromatographisch rein, siehe F-V-5)
1,5 ml Wasser
1,5 ml Tetrahydrofuran (THF)
480 mg (1,5 mMol) Quecksilber-II-acetat
1,5 ml 3n NaOH
1,5 ml 0,5n $NaBH_4$ in 3n NaOH (30 mg $NaBH_4$ in 1,5 ml 3n NaOH lösen)

Zu der Lösung des Quecksilber-II-acetats in Wasser gibt man das THF. Es bildet sich eine gelbe Suspension, die sich nach Zugabe des Bornens langsam auflöst. Man läßt ca. 1 Std bei Zimmertemperatur rühren, die Lösung muß am Ende völlig klar und farblos sein. Nun versetzt man nacheinander mit 3n NaOH und $NaBH_4$-Lösung. Es tritt sofortige Quecksilberausscheidung ein. Man läßt einige Zeit stehen, damit sich das Quecksilber absetzen kann und dekantiert. Die Lösung wird bis zur Sättigung mit NaCl versetzt, die obere THF-Phase enthält die gebildeten Alkohole.

Das Gaschromatogramm der Lösung (F-II-5, 110°) zeigt die Anwesenheit von Isoborneol und Isobornylacetat sowie zwei weitere Peaks mit längeren Retentionszeiten, die dem Epi-isoborneol und dessen Acetat zuzuordnen sind. Alle Produkte entstanden in annähernd gleichen Mengen. Eine

Verseifung der Acetate konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht mehr durchgeführt werden; sie war auch nicht erforderlich, da keine der neuen Substanzen bei der Belichtung des Campher-benzolsulfonylhydrazons entsteht.

G Literaturverzeichnis

1) F.P.Nevell, E.de Salas, C.L.Wilson;
J.Chem.Soc.(London) 1939, 1188

2) S.Winstein, H.J.Lucas;
J.Amer.Chem.Soc. 61, 1576 (1939)

3) S.Winstein, D.Trifan;
J.Amer.Chem.Soc. 71, 2953 (1949)

4) S.Winstein et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 74,1113,1127,1147,1154 (1952)

5) S.Winstein et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 87, 376,381 (1965)

6) M.Hanack, H.J.Schneider;
Angew.Chem. 79, 709 (1967)

7) G.D.Sargent;
Quart.Rev. 20, 301 (1966)

8) a) P.D.Bartlett, S.Banks;
J.Amer.Chem.Soc. 83, 2591 (1961)
b) P.D.Bartlett;
Liebigs Ann.Chem. 653, 45 (1962)
c) P.D.Bartlett et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1288 (1965)
d) P.D.Bartlett, G.D.Sargent;
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1297 (1965)
e) R.G.Lawton;
J.Amer.Chem.Soc. 83, 2399 (1961)
f) B.Brinkmann;
Diplomarbeit, Marburg/L., 1967

9) A.Streitwieser jun.;
Chem.Rev. 56, 571 (1956)

10) H.C.Brown;
Chem.Brit. 2, 199 (1966)

11) a) H.C.Brown et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 6380 (1967)
b) H.C.Brown et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 6381 (1967)

12) J.P.Schaefer, M.J.Dagani, D.S.Weinberg;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 6938 (1967)

13) C.K.Alden, D.J.Davies;
J.Chem.Soc. C, 1968, 709

14) H.C.Brown, F.J.Chloupek, Min-Hon Rei;
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1246 (1964)

15) a) P.von R.Schleyer;
J.Org.Chem. 26, 3740 (1961)
b) P.von R.Schleyer, D.C.Kleinfelter, H.G.Richey jun.;
J.Amer.Chem.Soc. 85, 479 (1963)

16) P.von R.Schleyer;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 699, 701 (1967)

17) P.von R.Schleyer;
Vortrag in Marburg, im Juli 1967

18) a) E.Vogelfanger;
Ph.D.Dissertation, University of California,
Los Angeles 1963. Diss.Abstr. 24, 982 (1963)
b) S.Winstein et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 87, 376 (1965)

19) W.Hückel;
Liebigs Ann.Chem. 711, 1 (1968)

20) W.Kirmse, G.Wächtershäuser;
Liebigs Ann.Chem. 707, 44 (1967)

21) W.Haebler;
Dissertation, Marburg/L. 1967

22) G.L.Closs, R.A.Moss, S.Goh;
J.Amer.Chem.Soc. 88, 365 (1965)

23) H.C.Brown et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1248 (1964)

24) a) C.F.Wilcox jun, R.G.Jesaitis;
Chem.Comm. 1967, 1046
b) C.W.Jefford, W.Wojnarowski;
Chem.Comm. 1968, 129

25) H.C.Brown, J.Muzzio;
J.Amer.Chem.Soc. 88, 2511 (1966)

26) P.von R.Schleyer;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 699 (1967)

27) C.J.Collins, V.F.Raaen, B.M.Benjamin, I.T.Glover;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 3940 (1967)

28) A.Streitwieser jun., W.D.Schaeffer;
J.Amer.Chem.Soc. 79, 2888 (1957)

29) E.Corey, J.Casanova, P.A.Vatakencherry;
J.Amer.Chem.Soc. 85, 169 (1963)

30) J.A.Berson, A.Remanick;
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1749 (1964)

31) a) W.Hückel, F.Nerdel;
Liebigs Ann.Chem. 528, 57 (1937)
b) W.Hückel; P.Rieckmann;
Liebigs Ann.Chem. 625, 1 (1959)

31) c) W.Hückel;
Liebigs Ann.Chem. 549, 201 (1941)

32) a) W.R.Bamford, T.S.Stevens;
J.Chem.Soc. 1952, 4735
b) I.W.Powell, M.C.Whiting;
Tetrahedron 7, 305 (1959)
c) L.Friedman, H.Shechter;
J.Amer.Chem.Soc. 81, 5512 (1959)

33) W.G.Dauben, F.G.Willey;
J.Amer.Chem.Soc. 84, 1497 (1962)

34) J.Hine:
Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie. G.Thieme Verlag Stuttgart (1960); S.204

35) G.Arend;
Diplomarbeit, Marburg/L. 1967

36) J.Goerdeler in:
Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, XI/2, S. 616 (1958)

37) a) H.Meerwein et al.;
Angew.Chem. 67, 374 (1955)
b) H.Meerwein et al.;
Liebigs Ann.Chem. 632, 374 (1955)
c) H.Meerwein in:
Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, VI/3 (1965), S. 325

38) A.A.Frost, R.G.Pearson:
Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964

39) A.Nickon, N.H.Werstiuk;
J.Amer.Chem.Soc. 88, 4543 (1966)

40) G.J.Papenmeier;
Diss.Abstr. 25, 2238 (1964)

41) H.C.Brown et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1247 (1964)

42) a) H.Meerwein, K.van Emster;
Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1815 (1920)
b) H.Meerwein, K.van Emster;
Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 2500 (1922)
c) P.D.Bartlett, J.Pöckel;
J.Amer.Chem.Soc. 59, 820 (1937)
d) P.D.Bartlett, J.Pöckel;
J.Amer.Chem.Soc. 60, 1585 (1938)
e) S.Winstein et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 87, 378 (1965)

43) a) R.R.Sauers, J.M.Landesberg;
J.Org.Chem. 26, 964 (1961)
b) W.Hückel, E.Gelchsheimer;
Liebigs Ann.Chem. 625, 12 (1959)
c) A.N.Abraham, M.Vilkas;
Bull.Soc.chim.France 1960, 1450
d) S.Winstein, E.C.Friedrich;
J.Amer.Chem.Soc. 86, 2721 (1964)
e) D.V.Banthorpe, D.Whittaker;
Quart.Rev. 20, 384 (1966)

44) E.S.Gould:
Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964 S.307 ff.

45) J.A.Berson;
Angew.Chem. 80, 765 (1968)

46) W.Hückel, D.Holzwarth;
Liebigs Ann.Chem. 697, 84 (1966)

47) D.V.Banthorpe, D.Whittaker;
Chem.Rev. 66, 643 (1966)

48) a) G.S.Hammond;
J.Amer.Chem.Soc. 77, 334 (1955)
b) J.E.Leffler:
The Reactive Intermediates of Organic Chemistry,
Interscience Publishers, Inc., New York 1956;
S. 104

49) H.C.Brown, C.J.Kim;
J.Amer.Chem.Soc. 90, 2082 (1968)

50) R.Siegfried;
Diplomarbeit, Marburg/L. 1968

51) a) D.Y.Curtin, S.M.Gerber;
J.Amer.Chem.Soc. 74, 4054 (1952)
b) W.W.Hartman, M.R.Brethen in:
Org.Synth., Coll.Vol. II, 278

52) A.Neville, R.H.Pickart;
J.Chem.Soc. (London) 85, 686 (1904)

53) a) S.Smiles, T.P.Hilditch;
J.Chem.Soc. (London) 91, 522 (1907)
b) H.Sutherland, R.L.Shriner;
J.Amer.Chem.Soc. 58, 62 (1936)
c) W.Haebler;
Diplomarbeit, Marburg/L. 1966

54) a) E.Wedekind, D.Schenk, R.Stasser;
Ber.dtsch.chem.Ges. 56, 633 (1923)
b) P.D.Bartlett, L.H.Knox;
J.Amer.Chem.Soc. 61, 3189 (1939)

55) M.Ishidate, A.Kawada;
Pharm.Bull. (Tokyo) 4, 483 (1956)
C.A. 51, 14625 (1957)

56) a) H.Schütte;
Dissertation, Marburg/L. 1966
b) J.Weinstock;
J.Org.Chem. 26, 3511 (1961)

57) W.Hückel;
Liebigs Ann.Chem. 549, 186 (1941)

58) L.Tschugaeff, A.Kirpitcheff;
BullSoc.chim.France, 13, 796 (1913)

59) J.Meinwald, P.G.Gassman;
J.Amer.Chem.Soc. 82, 5448 (1960)

60) O.Wintersteiner, M.Moore;
J.Amer.Chem.Soc. 65, 1503 (1943)

61) K.G.Lewis;
J.Chem.Soc. 1951, 2765

62) H.S.Nace in:
Organic Reactions 12, 87 (1961)

63) C.A.Bunton, K.Khaleeluddin, D.Whittaker;
Nature 190, 715 (1961)

64) a) H.Meerwein, K.van Emster;
Ber.dtsch.chem.Ges. 53, 1816 (1920)
b) DRP Nr. 353933 (1923)
c) W.Reusch;
J.Org.Chem. 26, 1711 (1961)

65) L.Wolff;
Liebigs Ann.Chem. 394, 86,96 (1912)

66) W.Treibs;
Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 593 (1937)

67) S.Beckmann, R.Mezger;
Chem.Ber. 89, 2738 (1956)

68) M.Vilkas;
Bull.Soc.chim.France 1959, 1405

69) M.Vilkas, Dupont, Dulou;
Compt.Rend. 242, 1329 (1956)

70) H.C.Brown et al.;
J.Amer.Chem.Soc. 89, 1522,1524,1525 (1967)

71) J.D.Roberts, M.C.Caserio;
Basic Principles of Organic Chemistry,
W.A.Benjamin, Inc., New York 1964, S. 680

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1966 bis Oktober 1968 am Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. KIRMSE, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die stets freundlich gewährte fachliche Unterstützung.

Lebenslauf

Am 15.Juli 1943 wurde ich, Günter Arend, als Sohn des Tischler- und Polierermeisters Fritz Arend und seiner Ehefrau Dora, geb. Bindbeutel, in Göttingen geboren.

Von 1950 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Oberrieden (Kreis Witzenhausen), anschließend neun Jahre lang das Gymnasium in Bad Sooden-Allendorf. Dort legte ich am 27.Februar 1962 die Reifeprüfung ab.

Im Mai 1962 begann ich mit dem Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg. Am 29./30.Juli 1964 legte ich hier die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 8.November 1966 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Vom Dezember 1966 bis Oktober 1967 fertigte ich meine Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. KIRMSE an.

Vom Oktober 1967 bis zum März 1968 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität Marburg angestellt, seither bin ich Verwalter einer Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Chanel, Dimroth, Hengge, Kamke, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Seelig, Walcher, Witzel